

**Synthese des
2.3-Divinyl-butadiens-(1.3)**

**Von Konrad Greiner
aus Weiden/Opf.**

Synthese des
2.3-Divinyl-butadiens-(1.3)



Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen

zur Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Konrad Greiner aus Weiden/Opf.

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen ausgeführt in der Zeit vom

20. Juni	1957	bis 31. Juli	1957
1. Oktober	1957	bis 28. Februar	1958
2. Mai	1958	bis 19. Juli	1958
1. September	1958	bis 15. September	1959

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Buchta, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für die zahlreichen Ratschläge und das große Interesse, das er ihr stets entgegenbrachte.

Weiterhin möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. G. Hesse für einen wertvollen Literaturhinweis;

Herrn Priv. Doz. Dr. F. Leuschner vom Pharmakologischen Institut der Universität Erlangen für die pharmakologische Untersuchung einer meiner Substanzen;

Herrn Dr. L. Lautenbach vom Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Erlangen für die Aufnahme der Gaschromatogramme;

Herrn Diplomchemiker Fritz Brunner für die Aufnahme der IR-Spektren und Diskussion.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548210_0011

Inhaltsübersicht

=====

<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
Einleitung	1
Erster Grundgedanke der Synthese	2
2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan	2
Zwei Syntheseversuche	4
Butan-tetracarbonsäure-(1,2,3,4)-äthylester als neue Ausgangssubstanz	6
1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan	7
3,3'-Bis-tetrahydrofuranyl	8
IR-Spektrum des 3,3'-Bis-tetrahydrofuranyls	12
IR-Spektrum des 3,3'-Bis-tetrahydrofuranyls	13
IR-Spektrum des Tetrahydrofurans	14
Theorie der thermischen Unbeständigkeit des 2,3-Divinyl-butadiens-(1,3)	15
Der erfolgreiche Syntheseweg	16
Eigenschaften des neuen Diens	19
Die Identifizierung	20
IR-Spektrum des 2,3-Divinyl-butadiens-(1,3)	22
IR-Spektrum des 1-Vinyl-cyclohexens-(3)	23
IR-Spektrum des 3,4-Dimethyl-hexans (API)	24
IR-Spektrum des 3,4-Dimethyl-hexans (Ia)	25
UV-Spektrum des 2,3-Divinyl-butadiens-(1,3)	25a
Gaschromatogramm von Ia (rein)	27
Gaschromatogramm des 3,4-Dimethyl-hexans (API)	27
Gaschromatogramm von Ia (roh)	28
Gaschromatogramm des 3,4-Dimethyl-hexans (API)	28
Pharmakologisches Verhalten des Tetrakis-ammoniums Salzes XII	29

Versuche an Katzen	30
Meßergebnisse der pharmakologischen Untersuchung	32
1,6-Dijod-3,4-dijodmethylhexan als Ausgangsmaterial für eine Reihe neuer heterocyclischer Ringsysteme	32
Tabelle dieser Ringsysteme	33
und deren Darstellungen	34

Experimenteller Teil

2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (III)	35
2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetraacetat	35
Butan-pentacarbonsäure-(1,2,2,3,4)-äthylester(V)	37
Butan-tetracarbonsäure-(1,2,3,4)-äthylester(Vb)	38
1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (VI)	39
1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetraacetat (VII)	40
3,3'-Bis-tetrahydrofuranyl (VIII)	40
1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetratosylat (X)	41
1,6-Dijod-3,4-dijodmethyl-hexan (XI)	42
Tetrakis-trimethylammoniumsalz des 1,6-Dijod-3,4-dijodmethyl-hexans (XII)	43
2,3-Divinyl-butadien-(1,3) (I)	44
3,4-Dimethyl-hexan (Ia)	45
3,3'-Bis-thiophanyl (XIV)	46
3,3'-Bis-thiophanyl-disulfon (XV)	47
3,3'-Bis-selena-cyclopentyl (XVI)	48
3,3'-Bis-tellura-cyclopentyl (XVII)	49

3,3'-Bis - [N,N'-di-phenyl] -pyrrolidyl(XVIII)	50
3,3'-Bis-[N,N'-di-p-tolyl]-pyrrolidyl (XIX)	51
3,3'-Bis-[N,N'-di-m-tolyl]-pyrrolidyl (XX)	52
3,3'-Bis-[N,N'-di-benzyl]-pyrrolidyl (XXI)	52
3,3'-Bis-cyclopentyl-tetracarbonsäure-(1,1,1',1')- äthylester (Rohprodukt) (XXIIa)	53
3,3'-Bis-cyclopentyl-tetracarbonsäure-(1,1,1',1') (XXIIb)	54
3,3'-Bis-cyclopentyl-dicarbonsäure-(1,1') (XXIII)	54

Theoretischer Teil

=====

Seit langer Zeit gilt das Interesse vieler Chemiker Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, von denen mehrere große technische Bedeutung erlangt haben. Es seien hier nur das Isopren, Chloropren und Butadien erwähnt. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, vor allem für das Butadien immer neue Synthesewege ¹⁾ zu schaffen und das Verhalten von Verbindungen mit zwei oder mehreren konjugierten Doppelbindungen zu studieren.

Im Jahre 1955 veröffentlichten A.T.BLOMQUIST und J.A.VERDOL ²⁾ und unabhängig davon WILLIAM J.BAILEY und J.ECONOMY ³⁾ zwei Arbeiten über die Darstellung und das Verhalten des 2-Vinyl-butadiens-(1,3). Das Interessante an dieser Verbindung, die durch Pyrolyse des 3-Methylen-pentandiol-(1,5)-diacetats bei 485° in scharf gereinigter Stickstoffatmosphäre erhalten wurde, ist die gekreuzte Konjugation der Doppelbindungen, die eine wesentliche Erhöhung der Zahl der mesomeren Grenzzustände und somit eine erhöhte Bereitschaft zur Polymerisation bedingt. Das 2-Vinyl-butadien-(1,3), eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 44 - 45° polymerisiert sich bei Raumtemperatur selbst bei der Stabilisierung mit Hydrochinon sofort. Ebenso, wenn es nicht in scharf gereinigter Stickstoffatmosphäre über Hydrochinon sehr rasch destilliert wird. Bei - 5° dimerisiert es sich im Laufe von 36 Stunden zu einer Verbindung bisher ungeklärter Konstitution. Es geht Dienreaktionen mit Dienophilen, wie Maleinsäureanhydrid, spielend ein, läßt sich zum 3-Methyl-pentan hydrieren und zeigt die JR-Banden konjugierter Systeme.

1) Vgl. hierzu die Tabelle in Houben-Weyl Bd.IV, 2,370 (1955)

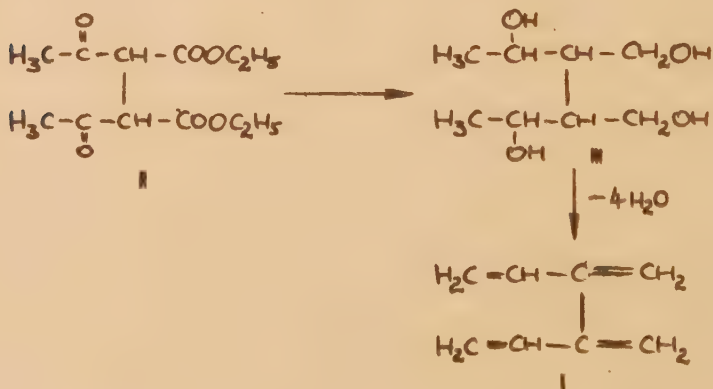
2) J.Amer. chem.Soc. 77, 81 (1955)

3) J.Amer. chem.Soc. 77, 1133 (1955)

Es ist von Interesse, das Verhalten des bisher nicht bekannt gewesenen 2,3-Divinyl-butadiens-(1,3) (= 2,2' - Di-butadien-(1,3)-yl)(I), das drei untereinander konjugierte Doppelbindungen, die zweimal gekreuzt sind, aufweist, zu studieren, um festzustellen, ob durch die erhöhte Symmetrie des Moleküls trotz der weiteren Vermehrung der Mesomeriemöglichkeiten die Stabilität noch der des 2-Vinyl-butadiens-(1,3) entspricht.

2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (III)

Zunächst lag der Gedanke nahe, ausgehend vom α, α' -Diacetyl-bernsteinsäure-diäthylester (II) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Tetrol III zu gelangen und daraus durch Dehydratisierung oder durch Pyrolyse des Tetraacetats IV das 2,3-Divinyl-butadien-(1,3) (I) zu erhalten.



Wie E. BUCHTA und H. BAYER zeigten ⁴⁾, lassen sich β -Keto-carbonsäure-ester mit Lithiumaluminiumhydrid zu 1,3-Diolen reduzieren, allerdings mit recht verschiedenen Ausbeuten, die zwischen 17% und 87% d.Th. schwanken.

Gerade bei der uns interessierenden Modell-Reduktion von Acetessigester zu Butandiol-(1,3) traten Schwierigkeiten dadurch auf, daß das entstehende Reaktionsprodukt sehr gut löslich in Wasser und praktisch unlöslich in Äther ist. Die Autoren gingen bei der Aufarbeitung so vor, daß sie die LiAlH_4 -Additionsverbindung mit Schwefelsäure zersetzten, die wässrige Lösung der Sulfate i.Vak. bei 50° zur Trockene eindampften, den Salzurückstand mehrmals mit absolutem Äthanol auszogen und nach Entfernen des Lösungsmittels das Diol destillierten.

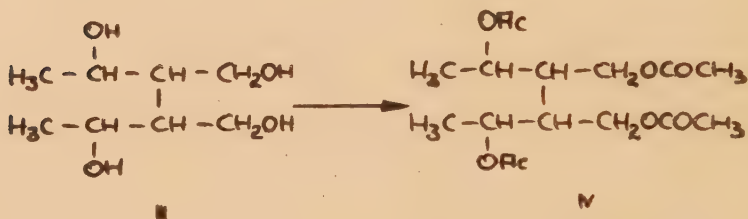
Da dieses Verfahren bei einer Ausbeute von nur 30% d. Th. relativ umständlich und zeitraubend ist, versuchten wir, einen neuen Weg für die Reduktion des α, α' -Diacetyl-bernsteinsäure-diäthylesters zu finden. Dies gelang durch Anwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, welches die entstehende Tetrahydroxy-Verbindung recht gut löst. Zersetzt man außerdem die Additionsverbindung nicht sauer, sondern alkalisch nach VUKIC M. MICOVIC und MIHAILO L. J. MIHAILOVIC ⁵⁾, so fällt das Reaktionsprodukt z.Tl. zusammen mit den Hydroxyden als pulveriger Niederschlag aus, der sich sehr gut abnutschen läßt und anschließend im Soxhletapparat mit dem Filtrat extrahiert werden kann. Es lassen sich auf diese Weise Ausbeuten von 80 - 90 % d. Th. an rohem Tetrol III erzielen, das im Rohzustand ein sehr zähes, dunkelgelb gefärbtes Öl darstellt und sich weder zur Kristallisation bringen noch unzersetzt destillieren läßt.

2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetracetat (IV)

Um die Konstitution von III zu sichern, mußte es in ein Derivat übergeführt werden, welches sich zur Analyse reinigen ließ. Am geeignetsten hat sich bei allen in der

5) J. org. Chemistry 18, 1190 (1953)

vorliegenden Arbeit dargestellten Tetrahydroxy-Verbindungen die Überführung in die Acetate bewährt.



Versuche zur Wasser- bzw. Essigsäure-abspaltung
aus dem Tetrol III und dem Acetat IV zum Tetraolefin

Nun mußten wir versuchen, ausgehend vom 2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (III) zum 2,3-Divinyl-butadien-(1,3) (I) zu gelangen.

Dies konnte auf zweierlei Art geschehen:

1. Durch Dehydratisierung des Tetrols III.

Alle Dehydratisierungsversuche - mit KHSO_4 , SOCl_2 , POCl_3 , H_3PO_4 und p-Toluolsulfosäurechlorid - führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. War im Falle der mildereren Dehydratisierungsmittel wenigstens eine einheitliche Abspaltung der sekundären Hydroxylgruppen zu erwarten, so wurden wir enttäuscht. Das Ergebnis waren immer völlig uneinheitliche Gemische, die zwar die Reaktion auf Doppelbindungen mit Brom zeigten, aber ausnahmslos über große Siedebereiche ohne irgendwelche Haltepunkte destillierten.

2. Durch pyrolytische Essigsäureabspaltung aus dem Tetraacetat IV.

Da über die Esterpyrolyse, die zu Olefinen führt, reichhaltige Literatur vorliegt ⁶⁾ und dieses Verfahren wiederholt als sehr schonend beschrieben wurde ⁷⁾, unterwarfen wir IV der Pyrolyse, in der Erwartung, auf diese Weise zu I zu gelangen.

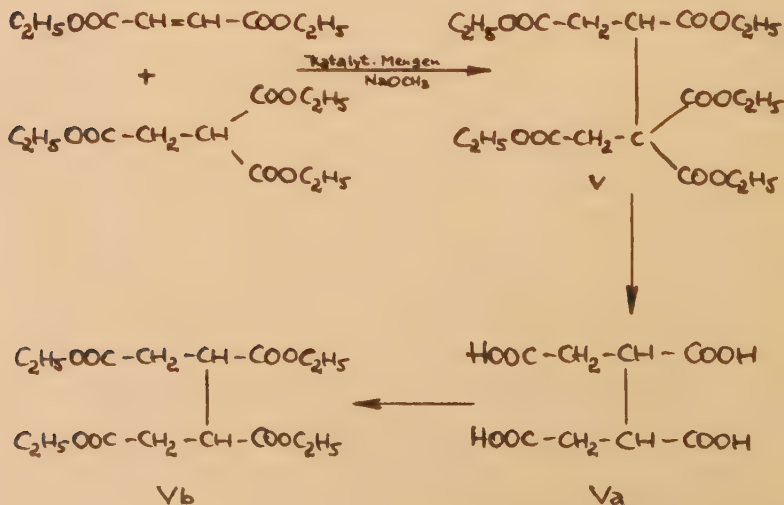
Wir hielten uns dabei an die Vorschrift von A.T.ROMQUIST und J.A.VERDOL ²⁾ und pyrolysierten in einem 30 cm langen Pyrexrohr in senkrechter Anordnung bei Temperaturen von 450 - 500° unter schärfstem Sauerstoffausschluß. Es entstand auch bei jedem Versuch eine dem eingesetzten Acetat entsprechende Menge Eisessig, aber das zu erwartende Tetraen konnte nicht gefaßt werden, sondern blieb als stechend riechendes, harziges Öl bei der Aufarbeitung zurück. Der Grund für das Mißlingen dieser Versuche ist außer in der Empfindlichkeit des Endprodukts wohl auch in

-
- 6) a) B.L. Manjunath, J.chem.Soc. [London] 1926, 2260
b) Frank C.Whitmore u. H.S.Rothrock, J.Amer. chem.Soc. 55, 1106 (1933)
c) C.G.Overberger, Alex Fischman, Charleton W.Roberts Lester E.Aron u. Joginder Lal, J.Amer. chem.Soc. 73, 2540 (1951)
d) C.S.Marvel u. Jack L.R.Williams, J.Amer.chem.Soc. 70, 3842 (1948)
e) William J.Bailey u. Harold R.Golden, J.Amer.chem.Soc. 75, 4780 (1953); ebenda 76, 5418 (1954); ebenda 76, 2251 (1954)
- 7) a) Elliot R.Alexander u. Anton Kudrak, J.Amer.chem. Soc. 72, 1810 (1950); ebenda 72, 3194 (1950); ebenda 73, 59 (1951)
b) A.J.van Pelt, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 57, 1055 (1938); ebenda 60, 55 (1941); ebenda 61, 265 (1942)
c) J.P.W.Houtmann, J.van Steenis u. P.M.Heertjes, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 65, 781 (1946)
d) R.L.Frank, Clark E.Adams, James R.Elegen, R.Deanin u. F.v.Smith; Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 887 (1947)

der verschieden leichten Abspaltbarkeit der primären und sekundären Hydroxylgruppen zu suchen. Deswegen suchten wir einen Weg, um zu einer entsprechenden Tetrahydroxy-Verbindung mit ausschließlich primären Hydroxylgruppen - dem 1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (VI) - zu gelangen. Hierfür schien die Reduktion von Butan-tetracarbonsäure-(1,2,3,4)-äthylester (V b) mit Lithium-aluminiumhydrid am geeignetsten.

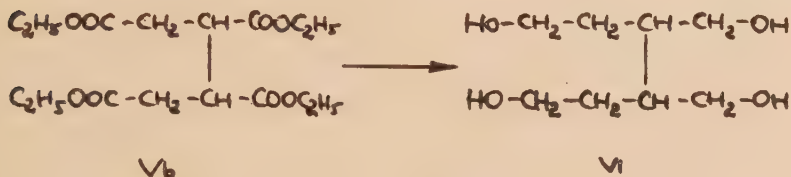
Neuer Weg zur Darstellung des Butan-tetracarbonsäure-(1,2,3,4)-äthylesters (V b)

Durch Michael-Addition von Äthan-tricarbonsäure-(1,1,2)-äthylester an Maleinsäure-diäthylester erhielten wir den Butan-pentacarbonsäure-(1,2,2,3,4)-äthylester (V) und von diesem aus durch saure Verseifung unter gleichzeitiger Decarboxylierung die Butan-tetracarbonsäure-(1,2,3,4) (V a), welche sich anschließend mit Äthanol/Benzol und Schwefelsäure unter Auskreisen des Wassers zu V b verestern ließ.



1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (VI)

Die Reduktion von V b mit Lithiumaluminiumhydrid zum 1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (VI) führten wir ebenfalls in absolutem Tetrahydrofuran aus, da dieses Lösungsmittel sowohl seiner guten Löslichkeitseigenschaften, als auch seines höheren Siedepunktes wegen auch in diesem Falle dem Äther entschieden vorzuziehen ist.

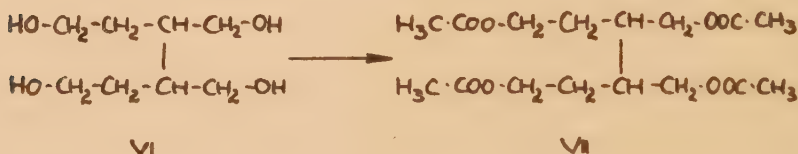


Der Nachteil bei dieser Darstellung besteht allerdings darin, daß vier Estergruppen in einem Molekül gleichzeitig reduziert werden müssen, was die Anwendung von 2 Mol Lithiumaluminiumhydrid pro Mol Ester bedingt. Hierdurch entsteht bei der Aufarbeitung nach VUKIC M. MICOVIC und MIHAÏLO L.J. MIHAÏLOVIC ⁵⁾ eine so große Menge an Hydroxyden daß das Endprodukt zu etwa 90 % von diesen adsorbiert wird. Dieser Nachteil läßt sich allerdings durch 24-stündige Extraktion mit Tetrahydrofuran im Soxhlet beheben, sodaß nach vollständiger Aufarbeitung das rohe Tetrol VI in einer Ausbeute von 93 % d.Th. gewonnen werden kann. Es stellt ein zähes, braunes Öl dar, welches nach einigen Stunden vollkommen zu langen, sternförmigen Kristallen erstarrt. Reibt man das Öl gleich mit etwas Äther an, so kristallisiert es unter starker Erwärmung zu kleinen Rosetten, die aus einer Mischung von Essigester-Äthanol (1:1) umkristallisiert werden können. Die auf diese Weise erhaltenen farblosen Kristalle sind sehr gut wasserlöslich, besitzen

einen schwach süßen, an Milchzucker erinnernden Geschmack und schmelzen bei 92°.

1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetraacetat (VII)

Um für weitere Pyrolyseversuche das Acetat von VI zur Hand zu haben, stellten wir nach der bisher angewandten Methode eine kleine Menge her.



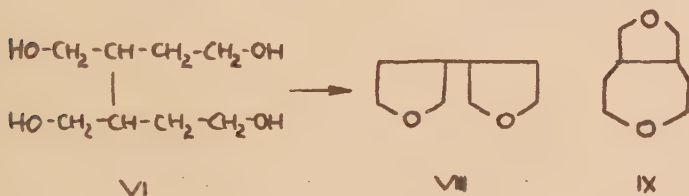
3,3'-Bis-tetrahydrofuranyl (VIII)

Von diesem Punkt der Arbeit aus kehrten wir nochmals zu dem Verfahren zurück, welches wir bei dem zuerst dargestellten Tetrol III ohne Erfolg angewendet hatten, nämlich zur direkten Wasserabspaltung. Wir wollten jetzt den analogen Weg gehen, den W.REPPE und Mitarbb.⁸⁾ bei der Darstellung des Butadiens aus dem Butandiol-(1,4) eingeschlagen hatten, nämlich der Dehydratisierung in zwei Stufen. Sie beschreiben in ihrer Arbeit die Wasserabspaltungen aus dem Butandiol-(1,4) zum Tetrahydrofuran in erster, und weiter zum Butadien in zweiter Stufe. Hierbei verläuft die erste Stufe schwach exotherm und leicht unter relativ milden Bedingungen durch Säurekatalyse, wie KHSO₄, Oxalsäure, Bernsteinsäure, p-Toluolsulfosäure, Maleinsäureanhydrid usw. Die zweite Stufe verläuft unter wesentlich schärferen Bedingungen, nämlich

8) Liebigs Ann. Chem. 596, 80 (1955)

durch Dehydratisierung in der Dampfphase am Polyphosphat-Polyphosphorsäure-Kontakt bei Temperaturen von etwa 290°.

Nun erwarteten wir, durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus dem 1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethylhexan (VI) unter Säurekatalyse das 3,3'-Bis-tetrahydrofuran (VIII) zu erhalten und erhitzten ein inniges Gemisch von VI mit KHSO₄ so lange auf 180 - 190°, bis kein Wasser mehr abdestillierte, was etwa 10 Minuten dauerte.



Hierbei färbte sich die anfangs zähe, farblose Schmelze schwarzbraun und wurde dünnflüssig. Nachdem kein Wasser mehr überging, wurde erkalten gelassen und die jetzt ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung, die nach dem Abfiltrieren der verkohlten Rückstände klar war und nur eine schwach gelbliche Farbe aufwies, wurde zuerst über Natriumsulfat und anschließend über Natrium getrocknet. Nach Abziehen des Äthers blieb ein leicht bewegliches hellgelbes Öl, das sich über Natrium im Wasserstrahlvakuum destillieren ließ und einen Sdp.₁₁ 91,5 - 92° aufwies. Das Destillat war vollkommen farblos und mit Äther und Wasser unbegrenzt mischbar, was als Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines Tetrahydrofuran-Derivates gelten konnte. Ließ man das Präparat nach der Destillation über Natrium nur wenige Minuten an der Luft stehen, so trat bei Einpressen

von Natrium erneut Wasserstoffentwicklung auf, was für eine außergewöhnlich starke Hygroskopizität der Verbindung spricht (Näheres bei Besprechung der JR-Spektren auf Seite 11).

LOUIS F. FIESER u. WILLIAM S. JOHNSON ⁹⁾
stellten vor 24 Jahren das 2,2'-Bis-tetrahydrofuranyl durch Druckhydrierung des 2,2'-Bis-tetrahydrofurans da. Das 2,2'-Bis-tetrahydrofuranyl hat einen Siedepunkt von 73 - 76°. Der Vergleich der beiden Siedepunkte zeigt, daß es sich in unserem Falle um die gesuchte 3,3'-Verbindung handeln konnte. Die Analyse des 3,3'-Bis-tetrahydrofuranyls, die von der frisch über Natrium destillierten Substanz angefertigt wurde, ergab gut stimmende Werte (siehe experimenteller Teil).

Nun blieb nur noch offen, ein eventuell entstandenes Isomeres von der Konstitution IX auszuschließen. Wir ließen beiliegende JR-Spektren beim Battelle-Institut in Frankfurt a.M. anfertigen, in der Hoffnung auf Grund der verschiedenen Gerüstschwingungen der Moleküle VII und IX eine Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren treffen zu können. Dies ist nach Aussage von Herrn Dr. REUTER, der die Freundlichkeit hatte, die Spektren anzufertigen und zu diskutieren, nach dem heutigen Stand der JR-Spektroskopie noch nicht möglich. Die Spektren zeigen allerdings die charakteristischen Ätherbanden.

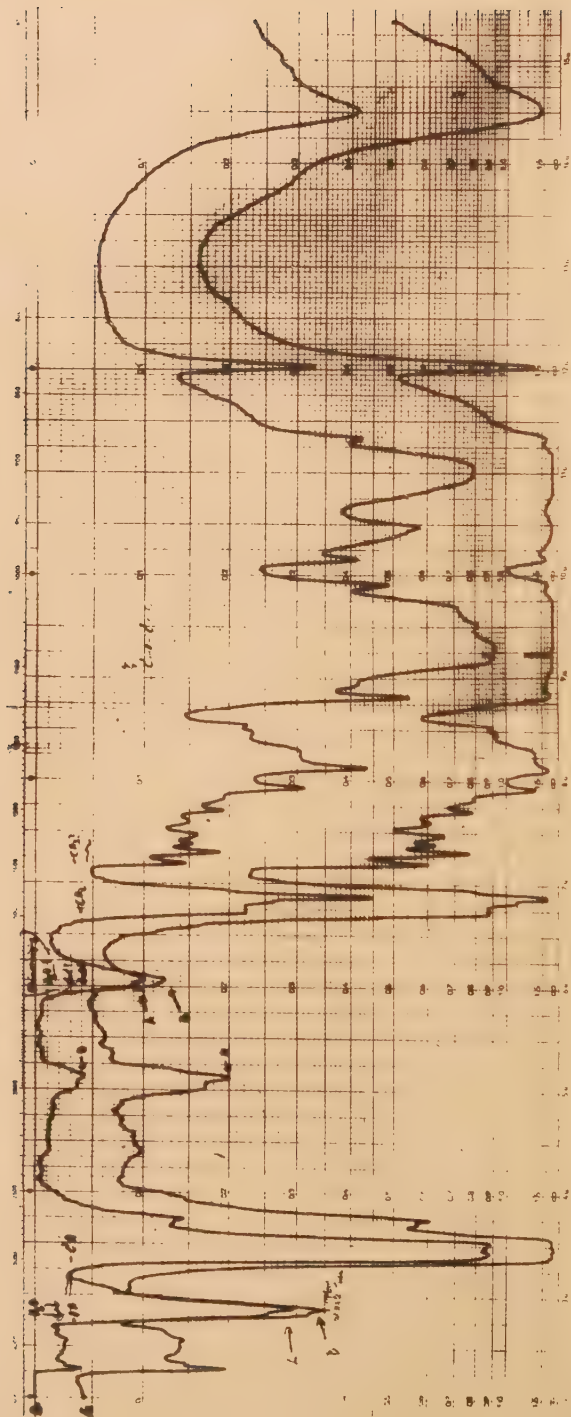
Spektrum a zeigt die Substanz nach mehrtägigem Stehenlassen und weist außer den Ätherbanden noch OH-Banden auf.

9) J. Amer. chem. Soc. 61, 1849 (1939)

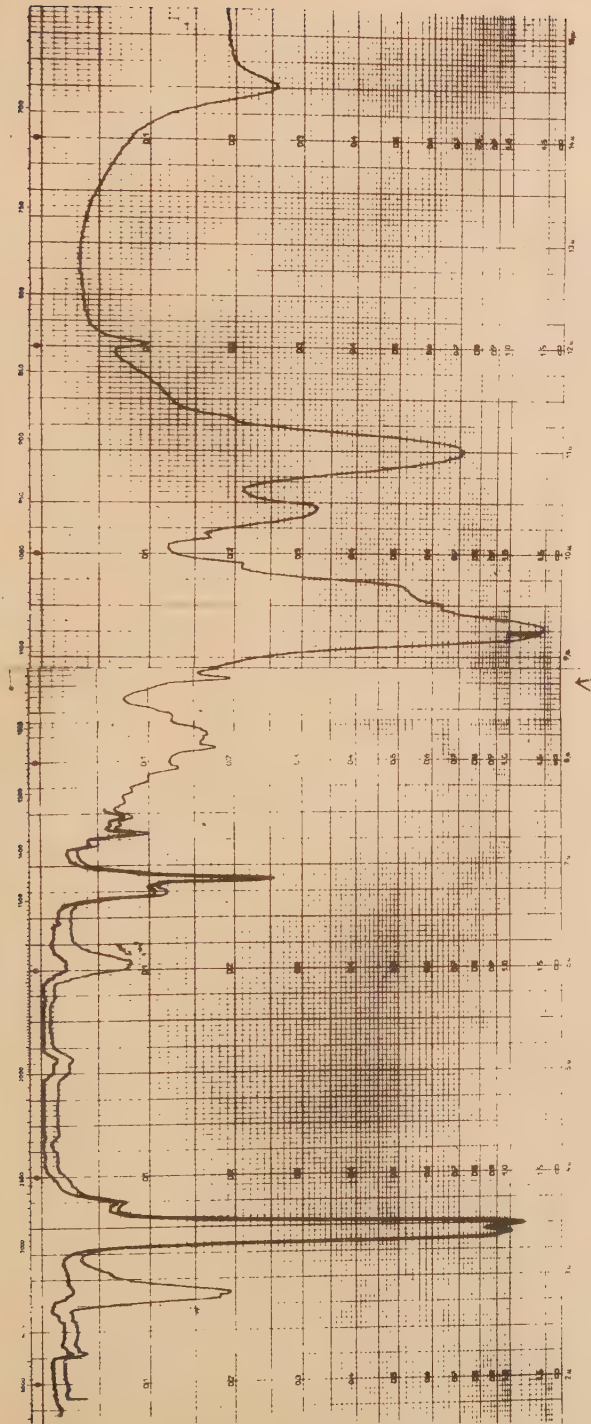
Spektrum b zeigt eine Aufnahme der Substanz, die 24 Stunden unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gestanden hatte und weist keinerlei OH-Banden auf. Darüber wurde nochmals aufgenommen, nachdem die Substanz 10 Min. an der Luft gestanden hatte. Diese Aufnahme zeigt schon starke OH-Banden, welche wahrscheinlich von Wasser herrühren.

Spektrum c zeigt eine Aufnahme des Tetrahydrofurans zum Vergleich.

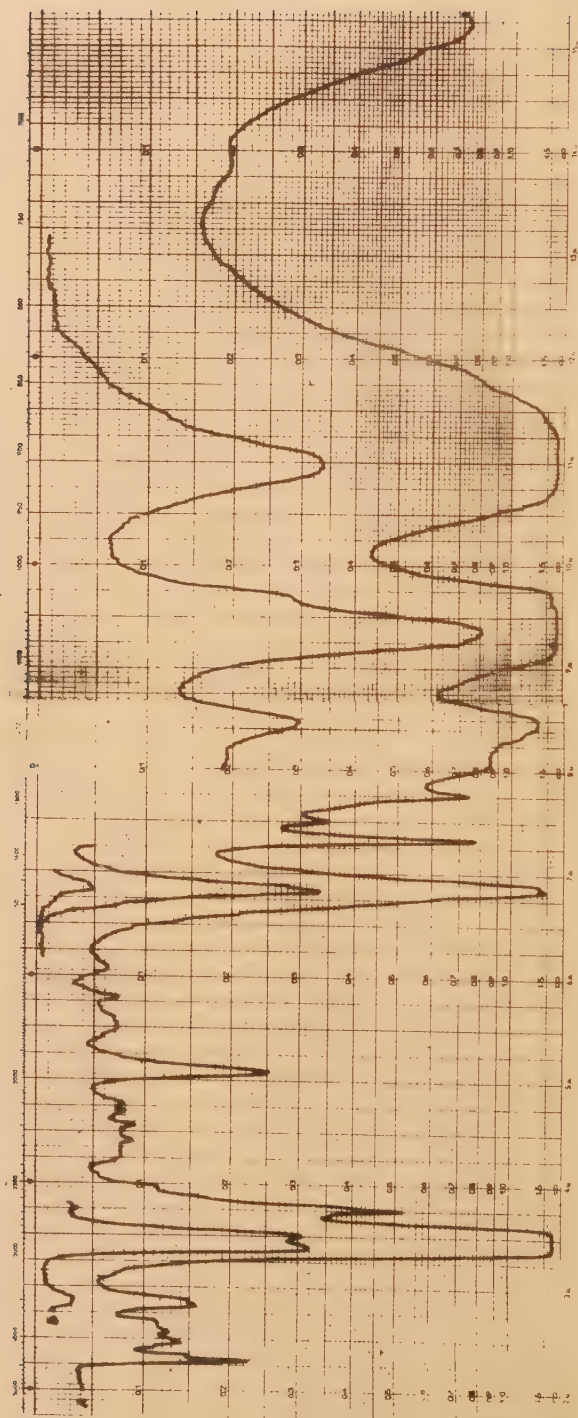
Stellt man von den Isomeren Kalottenmodelle her, so sieht man, daß bei der Verbindung IX eine starke Spannung mit beginnender Auseinanderspreizung des C_3 und C_4 -Atoms auftritt, was durch die starre Verbindung zwischen Fünf- und Siebenring bedingt ist und somit dieses Isomere unwahrscheinlich macht.



Spektrum a



Spektrum b



Der Versuch der Dehydratisierung des 3,3'-Bis-tetrahydro-furanyls (VIII) erschien uns als wenig aussichtsreich, nachdem es uns nicht gelang, die von W.REPPE u. Mitarbb. ⁸⁾ beschriebene Dehydratisierung des Tetrahydrofurans am Polyphosphat-Polyphosphorsäure-Kontakt bei 290° im Laboratoriumsmaßstab zu reproduzieren. Es blieb also nur die Möglichkeit offen, nochmals den Weg der Esterpyrolyse einzuschlagen, um das von uns gesuchte 2,3-Divinyl-butadien-(1,3) (I) zu erhalten. Da es, wie eingangs erwähnt, zwei amerikanischen Arbeitskreisen im gleichen Jahr gelungen war ^{2,3)}, unabhängig voneinander das 2-Vinyl-butadien-(1,3) durch Pyrolyse von verschiedenen Acetaten zu synthetisieren, hofften wir, ebenfalls durch Pyrolyse unseres 1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethylhexan-tetraacetats (VII) doch noch zum Ziele zu kommen. Wir pyrolysierten wiederum nach der in sehr vielen Arbeiten beschriebenen senkrechten Anordnung unter strengstem Sauerstoffausschluß bei Temperaturen zwischen 400 und 700° und verschiedenen Kontaktzeiten. Das Ergebnis war immer dasselbe. Es entstand die dem eingesetzten Acetat entsprechende Menge Eisessig und bei der Aufarbeitung blieb ein gelb gefärbtes, öliges Gemisch von uneinheitlichem Siedepunkt zurück. Da es uns später gelungen ist, das 2,3-Divinyl-butadien-(1,3) (I) auf anderem Wege bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen darzustellen und seine Konstitution sicher zu beweisen, müssen bei der Pyrolyse auf Grund der hohen Temperaturen Umlagerungen des Moleküls aufgetreten sein. Außer thermischen Di-, Tri-, und Polymerisationen, die zu unübersichtlichen Ringgebilden folgender Art führen,



können wohl auch Kettenpolymerisationen eingetreten sein.

Außerdem muß bei den hohen Temperaturen, wie A.C.COPE und Mitarbb. ¹⁰⁾ gezeigt haben, mit der Möglichkeit cyclischer Elektronenverschiebungen in dem Diallylsystem der beiden Vinylgruppen gerechnet werden, die zu folgenden wahrscheinlich höchst unbeständigen Di-Allenen führen wird



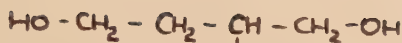
Trotz großem Aufwand an Zeit und Material gelang es nicht auf dem oben angegebenen Wege unser Endziel zu erreichen.

Nun blieb noch eine letzte Möglichkeit, das Endprodukt zu erhalten über einen Hofmann'schen Abbau quartärer Ammoniumbasen. K.FRIES und H.BESTIAN ¹¹⁾ stellten auf diese Weise das o-Divinylbenzol und E.VOGEL ¹²⁾ in einer sehr schönen Arbeit das thermisch recht unbeständige cis-1,2-Divinyl-cyclobutan dar, das sich schon bei 120° in das Cyclooctadien-(1,5) umlagert. Wenn also ein Syntheseweg für unsere Arbeit Erfolg versprach, war es letzterer. Als Ausgangsmaterial wählten wir das 1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (VI) und setzten es mit p-Toluolsulfochlorid in absol. Pyridin zum Tetratosylat X um. Dieses wurde weiter mit Natriumjodid in Aceton zum Tetrajodid XI umgewandelt, welches beim Erhitzen mit wässriger Trimethylaminlösung auf 90° das Tetrakis-quartäre Ammoniumsalz XII lieferte, das beim Behandeln mit Silberoxyd in die freie Base XIII überging. Die thermische Zersetzung dieser Base ergab schließlich das gewünschte Endprodukt I, das zur weiteren Identifizierung zum 3,4-Dimethylhexan (Ia) hydriert wurde.

10) J.Amer. chem.Soc. 69, 1893 (1947)

11) Ber. dtsh.chem.Ges. 69, 715 (1936)

12) Liebigs Ann.Chem. 615, 1 (1958)



VI



p-Toluolsulfochlorid
Pyridin



X



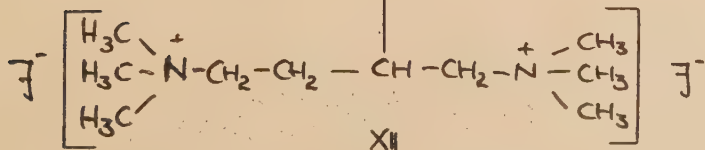
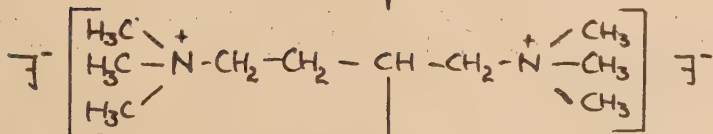
NaF / Aceton



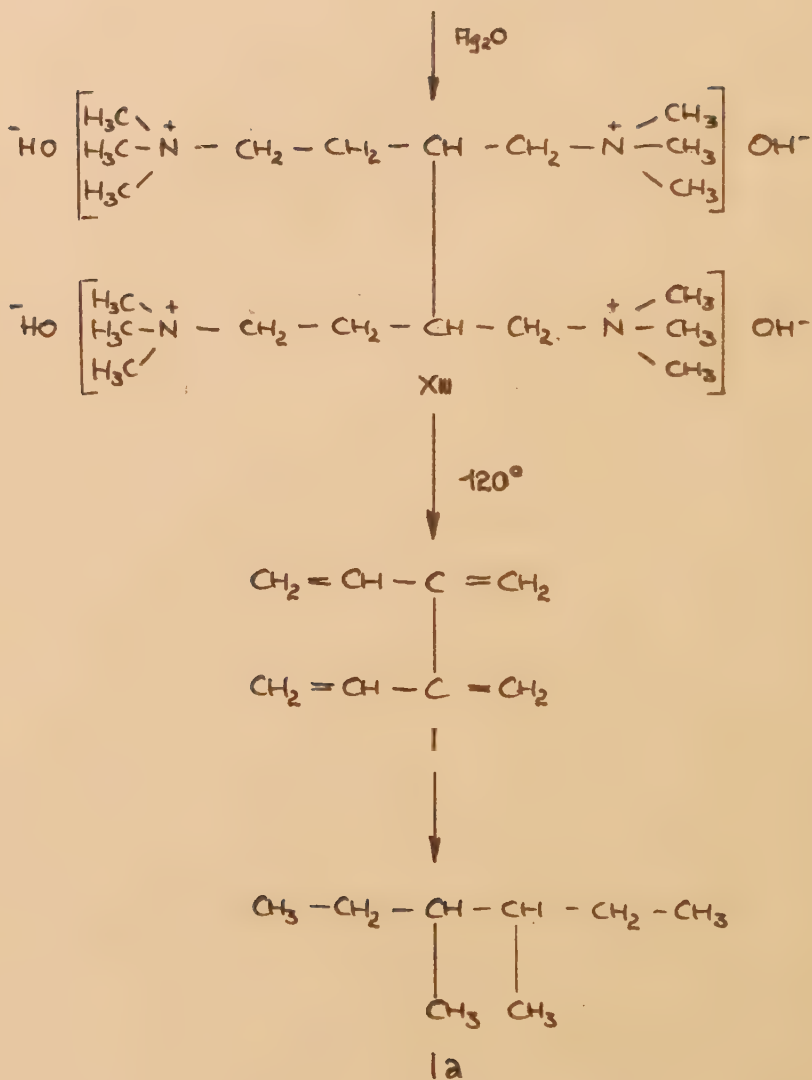
XI



$\text{N}(\text{CH}_3)_3 / \text{H}_2\text{O}$

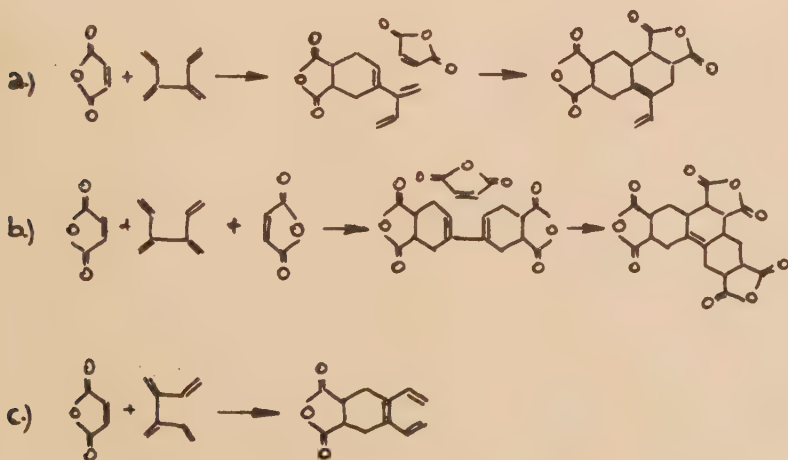


XII



Eigenschaften und Identifizierung des 2,3-Divinyl-butadiens- (1,3) (I)

Das 2,3-Divinyl-butadien-(1,3) (I) stellt eine leicht bewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. Der Siedepunkt liegt bei $75,41^{\circ}$. Das eigenartigste Merkmal der Verbindung ist, daß sie kein kristallisiertes Addukt mit Maleinsäureanhydrid bildet. Sowohl die reine Verbindung, als auch die benzolische Lösung reagieren, wie wir in mehreren Versuchen feststellen konnten, sehr heftig mit Maleinsäureanhydrid. Bei der Aufarbeitung lassen sich aber immer nur weiße, kunststoffartige Massen isolieren. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der mannigfachen Reaktionsfähigkeit des Moleküls. Einige Beispiele seien im folgenden angeführt:



Um das 2,3-Divinyl-butadien-(1,3) sicher zu identifizieren, mußten wir folgende Methoden heranziehen:

1.) Verbrennung: Die C,H-Bestimmung ergab sehr genaue Werte für die berechnete Bruttoformel C_8H_{10} .

2.) JR-Spektrum: Das Infrarot-Spektrum zeigt sehr starke Vinyl- und Vinyliden-Banden, außerdem noch sehr deutliche Konjugationsbanden und stimmt im wesentlichen mit dem von A.T.BLOMQUIST und J.A.VERDOL ²⁾ angegebenen JR-Spektrum des 2-Vinyl-butadiens-(1,3) überein. (Näheres siehe bei der Diskussion der Kurven).

3.) UV-Spektrum: Das UV-Spektrum besitzt wie das des 2-Vinyl-butadiens-(1,3) eine einzige starke Absorptionsbande

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{äthanol}} = 223 \text{ m}\mu ; \log \epsilon = 5,318. \text{ Der hohe } \epsilon \text{-Wert deutet}$$

auf die starke Absorption durch die vier untereinander konjugierten Doppelbindungen hin.

4.) Hydrierung zum 3,4-Dimethyl-hexan (Ia): Bei der Hydrierung von I werden genau die berechneten 4 Mol Wasserstoff pro Mol aufgenommen, wobei die Verbindung in das bereits bekannte 3,4-Dimethyl-hexan übergeht.

5.) Gaschromatogramm: Um das entstandene 3,4-Dimethyl-hexan nachzuweisen, wurde ein Gaschromatogramm von reinstem 3,4-Dimethyl-hexan ¹³⁾ aufgenommen. Danach wurden sowohl die methanolische Lösung des Hydrierungsproduktes als auch das isolierte Hydrierungsprodukt aufgenommen. Die Retentionszeiten stimmten in beiden Fällen überein.

6.) JR-Spektrum des 3,4-Dimethyl-hexans: Das Infrarot-Spektrum des 3,4-Dimethyl-hexans ¹³⁾ (Spektrum III) stimmt in allen Banden mit dem Spektrum überein, das wir von dem Hydrierungsprodukt der Substanz I erhielten. (Spektrum IV)

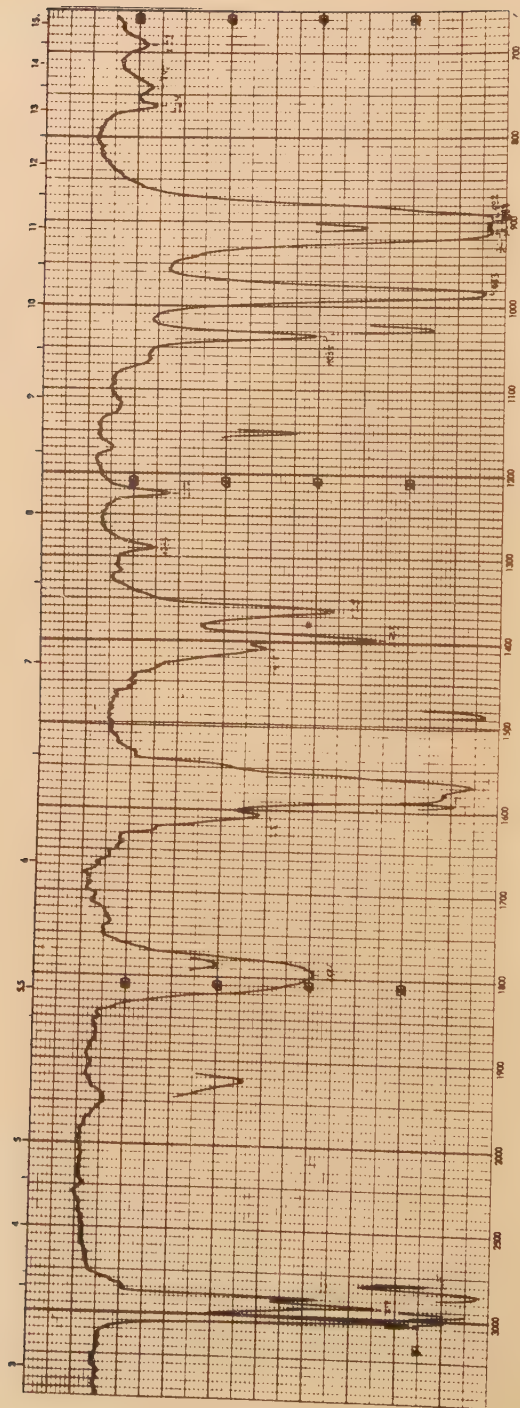
13) API-Standardprobe aus dem Carnegie Institute of Technology Petroleum Research Laboratory, Pittsburg 13, Pennsylvania

Infrarotspektrum des 2,3-Divinyl-butadiens-(1,3)

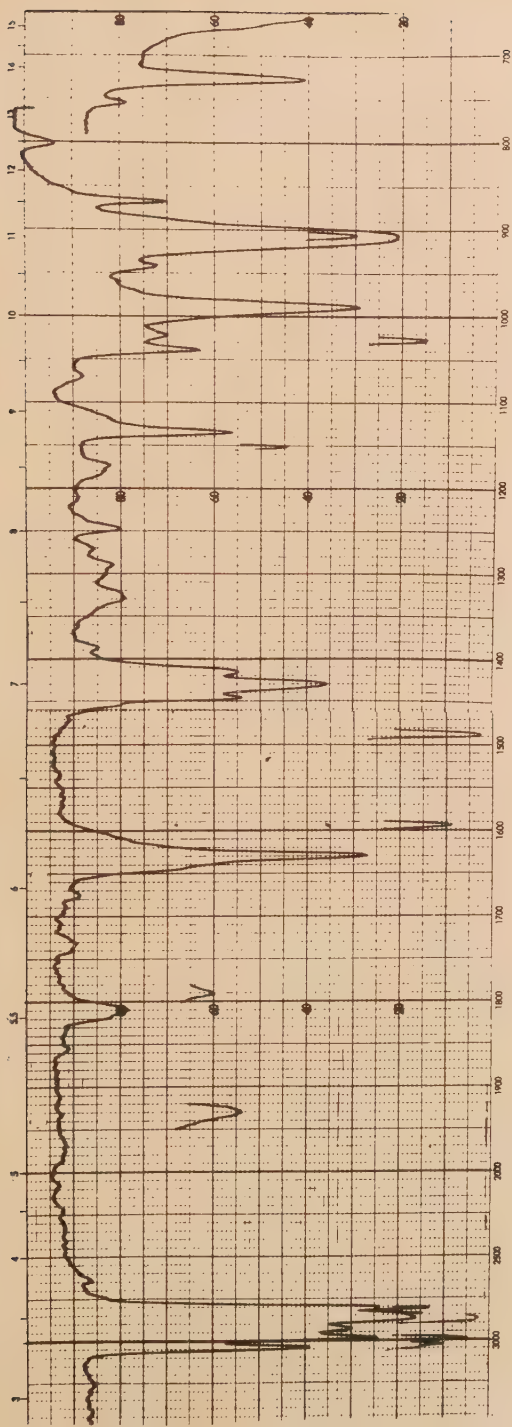
Das von I aufgenommene JR-Spektrum (Spektrum I) zeigt folgende bis jetzt bekannte charakteristische Banden:

Bande bei cm ⁻¹	Intensität	Schwingungsart	Zuordnung
3065	stark	} =CH-Valenz	=C=CH ₂ und -CH=CH ₂
3000	stark		
2964	mittel		
1811	mittel	=CH ₂ -Wagging	
1619	mittel	} -C=C-Valenz	RCH=CH ₂ und R ₂ C=CH ₂ Dublett für =C=C-C=C=
1592	stark		
1580	sehr stark		
1416	mittel	} =CH ₂ -Rocking	Vinyl- od. Vinylen Duplett
1405	stark		
1370	mittel		
1293	schwach	?	
1227	schwach	?	
1036	mittel	=CH ₂ -Wagging	Vinylen
983	sehr stark	=CH-Wagging	RCH=CH ₂
910	sehr stark	} =CH ₂ -Wagging	RCH=CH ₂ oder R ₂ C=CH ₂
897	sehr stark		
892	sehr stark	-CH ₂ -Wagging	
764	schwach		
742	schwach		
692	schwach		

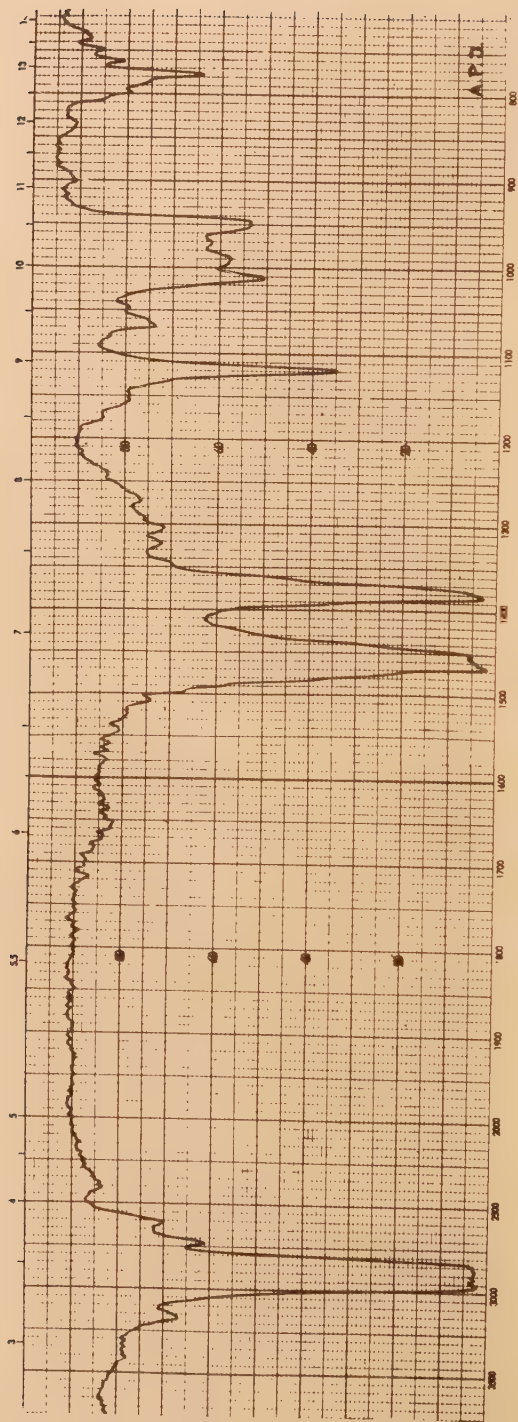
Die Befürchtung, daß durch Dimerisationen des Moleküls teilweise cyclohexenartige Ringe aufgetreten sein könnten, hat sich als unbegründet erwiesen, da keinerlei Banden vorhanden sind, die darauf hindeuten. Zum Vergleich haben wir das Spektrum des Butadien-dimerisationsproduktes, des 1-Vinyl-cyclohexens aufgenommen. (Spektrum II)



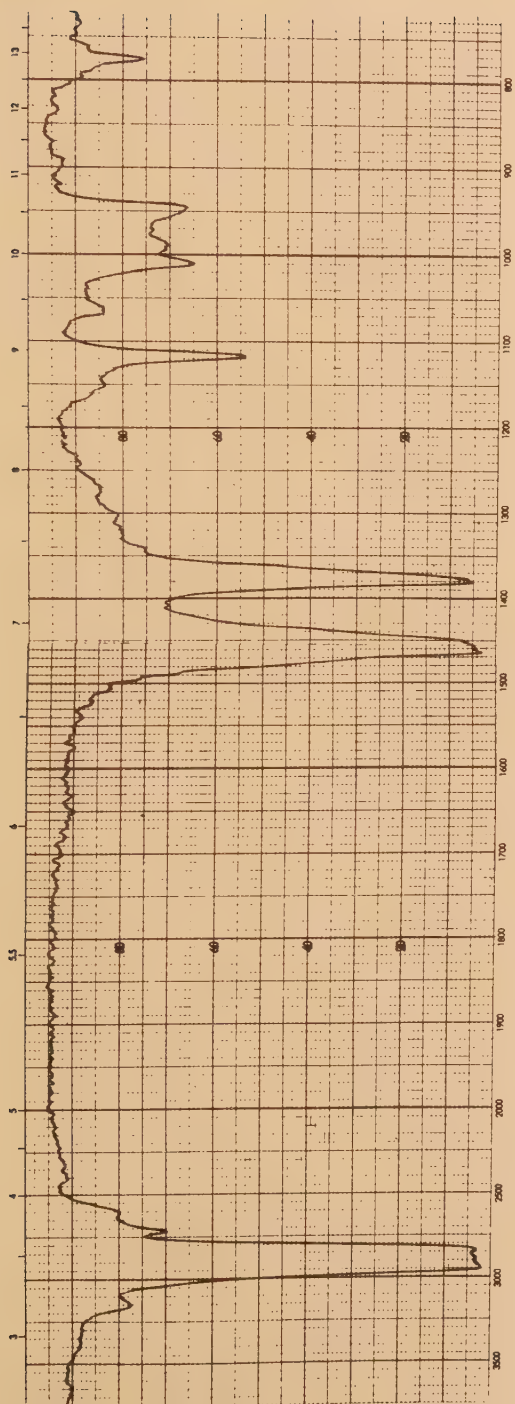
Spektrum I



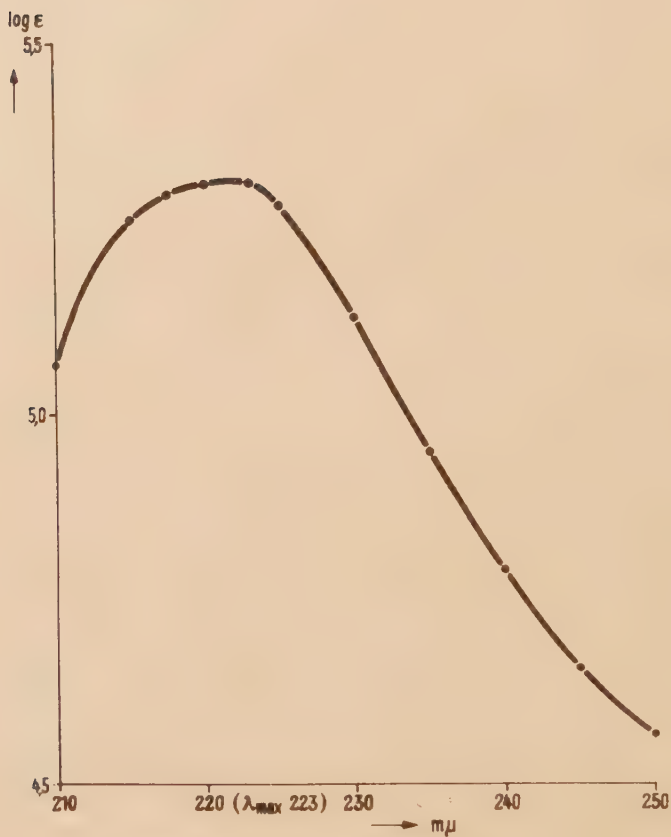
Spektrum II



Spektrum III



Spektrum IV



UV-Spektrum des 2,3-Divinyl-butadien-(1,3)

Diskussion der Gaschromatogramme:

Gerät: Perkin-Elmer Fraktometer Modell 154 B

Schreiber: 10mV Speedomax-Schreiber (Leeds & Northrup)

Säule: 4m Di-n-decylphthalat auf Kieselgur (Perkin-Elmer
Säulenmaterial A.)

Trärgas: Helium

Druck: 2,5 kg/cm²

Strömungsgeschwindigkeit: 20 ccm/min.

Temperatur: Aus den einzelnen Chromatogrammen zu entnehmen.

Detektorspannung: 8 Volt

Eingespritzte Substanzmenge: 5 μ l (mit Beckmann-Spritze)

Chromatogramm I: Hydrierungsprodukt von 250 mg reinstem
2,3-Divinyl-butadien-(1,3) in 20 ccm Methanol.

Peaks: Luft, Methanol, Wasser; 3,4-Dimethylhexan.
Sonst keinerlei Verunreinigungen.

Chromatogramm II: 3,4-Dimethyl-hexan reinst (API)

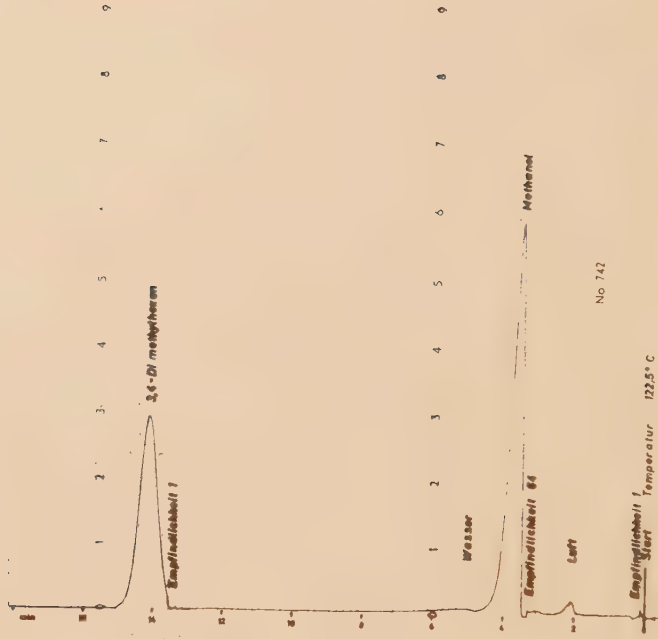
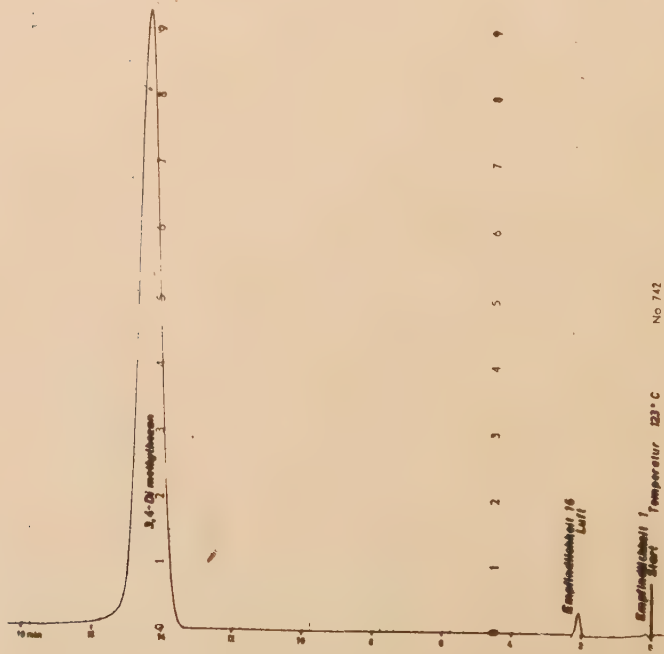
Peaks: Luft, 3,4-Dimethyl-hexan.

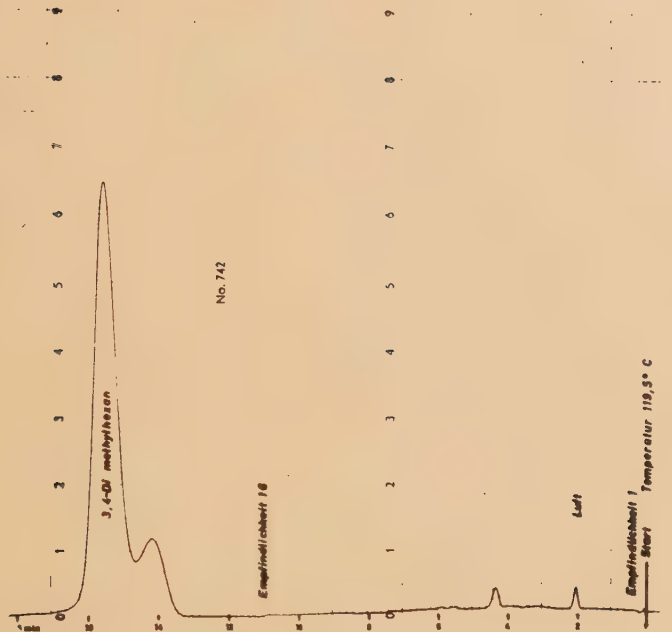
Chromatogramm III: Hydrierungsprodukt von 1,5 g 2,3-Divinyl-
butadien (1,3), das als Rohprodukt in 7 ccm
Methanol hydriert, nach der Hydrierung ab-
getrennt und 2mal über Natrium destilliert
wurde.

Peaks: Luft, unbekannter KW in geringer Menge,
3,4-Dimethyl-hexan

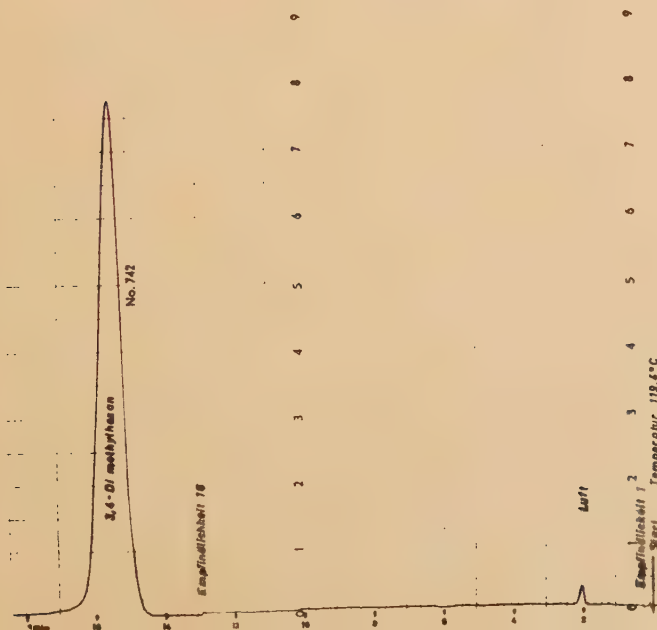
Chromatogramm IV: 3,4-Dimethyl-hexan reinst (API)

Peaks: Luft, 3,4-Dimethyl-hexan.





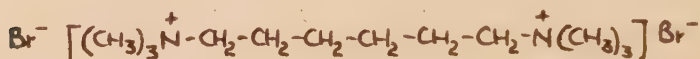
Chromatogramm III



Chromatogramm IV

Pharmakologisches Verhalten des Tetrakis-ammoniumsalzes
des 1,6-Dijod-3,4-dijodmethyl-hexans (XII)

Das Bis-Triäthylammoniumsalz des 1,6-Dibrom-hexans hat unter dem Namen "Hexamethonium" in der Medizin als Ganglienblocker Anwendung gefunden.



Da unsere Verbindung XII ein 3,4-substituiertes Derivat des Hexamethoniums darstellt, interessierten wir uns dafür, ob damit eine ähnliche pharmakologische Wirkung zu erzielen sei. Herr Priv. Doz. Dr. F. Leuschner vom Pharmakologischen Institut der Universität Erlangen hatte die Freundlichkeit, die Substanz im Tierversuch zu prüfen, und gab uns folgenden Bericht:

Zur Dämpfung einer Erregung der autonomen Nervenleitung können grundsätzlich zwei verschiedene Wirkungsmechanismen benützt werden - wenn von der Beeinflussung zentraler autonomer Substrate abgesehen wird: Hemmung der Erregungsübertragung vom peripheren autonomen Nervenanteil auf sein Erfolgsorgan durch sogenannte Sympathicolytica bzw. Parasympathicolytica oder Hemmung der Ganglien, den funktionellen Schaltstellen der peripheren autonomen Erregungsleitung, die eine vegetative Nervenfasern zwischen ihrem zentralen Anteil und ihrem Erfolgsorgan unterbrechen, durch Ganglienblocker. Zahlreiche Untersuchungen erwiesen, daß die Sympathicolytica einen sympathischen Reiz hemmen, indem die Erfolgsorgane nicht mehr in demselben Ausmaß oder in qualitativ anderer Weise auf die dem sympathischen System eigenen Wirkstoffe wie Adrenalin und Noradrenalin ansprechen. Ein grundsätzlich gleicher Wirkungscharakter findet sich bei den Parasympathicolytica, die periphere, sogenannte muscarinartige Acetylcholinwirkungen hemmen.

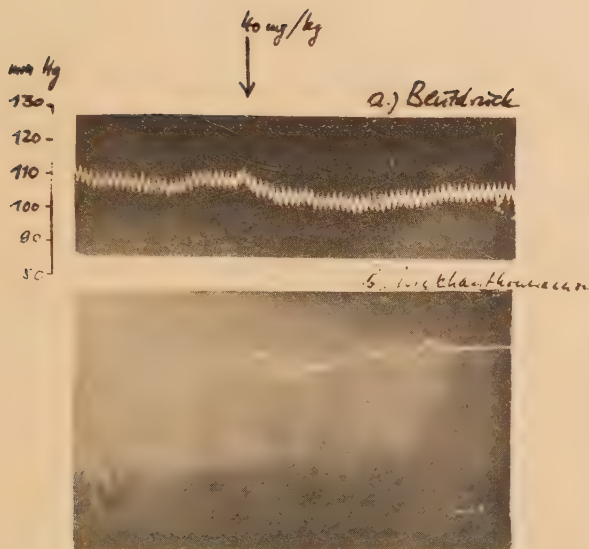
Spezifisch ganglienblockierende Substanzen beeinflussen diese peripheren Wirkungen der vegetativen Wirkstoffe nicht, sondern hemmen die zwar auch durch Acetylcholin bewirkte synaptische Reizübertragung in den Ganglien sowohl des sympathischen als auch des parasympathischen Systems. Unter spezifischer Wirkung versteht man eine gerichtet pharmakodynamische Wirkung, wobei weitere pharmakologische Effekte fehlen oder quantitativ geringer ausgeprägt sind. Um eine genügende therapeutische Breite zu erreichen - dies darf nicht mit dem Begriff der Spezifität verknüpft werden -, muß ein genügender Dosenbereich zwischen der spezifischen Wirkung und derjenigen auf die lebenswichtigen Funktionselemente bestehen, die auch in pharmakologisch-spezifischer Weise getroffen werden können.

Zur Prüfung der ganglionären Übertragung hat sich das Ganglion cervicale superius der narkotisierten Katze als geeignetes Objekt erwiesen. Diese Versuchsanordnung wurde für grundlegende Untersuchungen über die ganglionäre Übertragung benützt (FELDBERG: Brit.med.Bull. 6,312 (1950); Arch.exper.Path.u. Pharmacol. 212,64 (1950)), da es hier relativ leicht gelingt, getrennt prä- und postganglionäre Fasern des Hals-sympathicus zu reizen und das Verhalten der ganglionären Übertragung zu beobachten. Der Reizerfolg läßt sich am Verhalten der gleichseitigen Nickhaut feststellen, die sich bei Reizen des Hals-sympathicus kontrahiert, wobei die Stärke der Nickhautkontraktion ein Maß ist für die Stärke einer Erregung, die durch sympathische Fasern den glatten Muskelzellen dieses Organs zufließt. Wird die sympathische Reizleitung lediglich im Ganglion unterbrochen, so wird sich die Nickhaut bei präganglionärer Reizung nicht kontrahieren; ein postganglionärer Reiz dagegen wird am Erfolgsorgan noch seine volle Wirkungsstärke entfalten.

Für diese Versuche wurden zwei Katzen verwendet, die mit Pernocton narkotisiert waren. Die Bewegungen der Nickhaut wurden über einen leicht gleitenden Hebel auf einen Rußkymographion registriert.

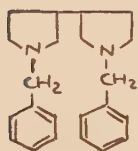
Die Reizelektroden wurden nach sorgfältiger Darstellung des Ganglions und des Sympathicus vor und nach dem Ganglion angelegt. Die prä- und postganglionären Anteile des Hals-sympathicus wurden gereizt, wobei die jeweilige Impulsdauer, Impulsfrequenz und Reizstärke bekannt waren und konstant gehalten werden konnten. Die zu prüfende Substanz wurde jeweils intravenös injiziert. An denselben Tieren wurde gleichzeitig der Blutdruck in der A.carotis mit einem Hg-Manometer gemessen und registriert.

Ergebnisse: Bei fortdauernder Reizung der präganglionären Nervenfasern gelingt es mit höchsten Dosen (40 mg/kg Körpergewicht, intravenös) der Substanz XII eine geringfügige, aber sichere Erschlaffung der Nickhaut herbeizuführen. Bei postganglionärer Reizung konnte dagegen nicht die geringste Beeinflussung beobachtet werden. Daraus kann man schließen, daß XII eine geringe ganglienblockierende Wirkung besitzt. Der Effekt ist im Vergleich mit Hexamthonium etwa 100mal schwächer. Die Konsequenzen dieser ganglionär-hemmenden Wirkung von XII auf die physiologischen Organfunktionen zeigen sich am Blutdruck. Dort sinkt parallel mit der Ganglienblockade geringfügig der Blutdruck ab. (Siehe Kurve)

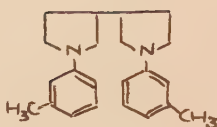


Hemmung der synaptischen Übertragung im Ganglion cerv. sup.
nach intravenöser Injektion Ihrer Substanz (40 mg/kg). Parallel
dazu fällt der Blutdruck mäßig ab.

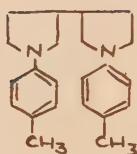
Das 1,6-Dijod-3,4-dijodmethylhexan (XI) hat sich als
geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung neuer
Ringsysteme erwiesen, die in der folgenden Tabelle an-
geführt sind:



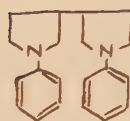
XXI



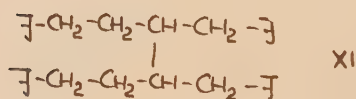
XX



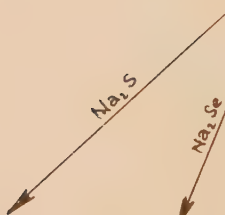
XIX



XVIII



XI



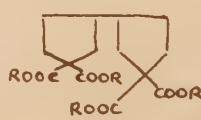
XIV



XVI



XVII



XXII a: R = C₂H₅
b: R = H



XV



XXIII

Mit Natriumsulfid in wässrig-äthanolischer Lösung bildet sich das 3,3'-Bis-thiophanyl (XIV), welches auch aus dem 1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetratosylat (X) und Natriumsulfid erhalten werden kann und das bei der Oxydation mit Perhydrol in das Disulfon XV übergeht. Die Umsetzung mit Natriumselenid bzw. Natriumtellurid in absol. Äthanol liefert die isosteren Verbindungen, das 3,3'-Bis-selena-cyclopentyl (XVI) und das 3,3'-Bis-tellura-cyclopentyl (XVII).

Die Umsetzung mit Anilin führt zum 3,3'-Bis-[N,N'-di-phenyl]-pyrrolidyl (XVIII), mit p-Toluidin zum 3,3'-Bis-[N,N'-di-p-tolyl]-pyrrolidyl (XIX), mit m-Toluidin zum 3,3'-Bis-[N,N'-di-m-tolyl]-pyrrolidyl (XX) und mit Benzylamin zum 3,3'-Bis-[N,N'-di-benzyl]-pyrrolidyl (XXI). Schließlich bekommt man durch Kondensation von XI mit Natrium-malonsäure-diäthylester in Xylol den 3,3'-Bis-cyclopentyl-tetracarbonsäure-(1,1,1',1')-äthylester (XXIIa), der als Rohprodukt isoliert wurde und der durch Verseifen mit methanolischer Natronlauge die 3,3'-Bis-cyclopentyl-tetracarbonsäure-(1,1,1',1') (XXIIb) ergibt, die durch Erhitzen auf 220° zur 3,3'-Bis-cyclopentyl-dicarbonsäure-(1,1') (XXIII) decarboxyliert wird.

Experimenteller Teil

2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (III)(Rohprodukt)

In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehenen 500 ccm-Dreihalskolben werden unter Feuchtigkeitsausschluß 13,2 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 40 g α,α' -Diacetyl-bernsteinsäure-diäthylester ¹⁴⁾ in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran im Laufe einer halben Stunde zuge-
tropft, wobei das Tetrahydrofuran zum Sieden kommt. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend wird mit Eis gekühlt und tropfenweise zuerst mit 13,2 ccm Wasser, dann mit 13,2 ccm 15-proz. Natronlauge und schließlich nochmals mit 39 ccm Wasser versetzt. Jetzt rührt man noch 1 Stde. und läßt dann das griessförmig ausfallende Hydroxyd sich absetzen. Nun wird abgenutscht und der noch feuchte Kuchen der Hydroxyde in einen Soxhletapparat übergeführt und mit dem Filtrat 24 Stdn. extrahiert. Sollten sich im Extrakt nochmals Flocken von Hydroxyden bilden, so wird durch ein Faltenfilter filtriert. Von dem nun hellbraunen Filtrat wird das Tetrahydrofuran abgezogen, zuletzt i. Vak. Das im Kolben verbleibende, zähe, braune Öl stellt das rohe 2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan dar. Ausb. 24 g (87 % d.Th.).

2,5-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetraacetat (IV)

In einem mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer versehenen 2 l-Dreihalskolben werden unter Feuchtigkeitsausschluß 80 g wasserfreies Natriumacetat und 600 ccm

14) Dargestellt nach O. Dann, H. Distler u. H. Merkel, Chem. Ber. 85, 457 (1952).

Essigsäureanhydrid im Ölbad zum Sieden erhitzt, wobei sich das Natriumacetat vollständig auflöst. Hierzu wird eine Lösung von 80 g rohem III in 100 ccm Essigsäureanhydrid so rasch zulaufen gelassen, daß die Reaktion gerade nicht zu heftig wird. Dann wird bei einer Ölbadtemperatur von $150 - 160^{\circ}$ noch 48 Stdn. gerührt. Anschließend wird das Ölbad entfernt und in die noch heiße Lösung so lange Wasser unter Rühren eingetropft, bis das gesamte Essigsäureanhydrid zersetzt ist, was sich durch plötzliches Aufhören des Siedevorgangs anzeigt. Die entstandene Essigsäure wird i. Vak. abgezogen, bis im Kolben ein vollkommen trocken erscheinender Rückstand verbleibt. Dieser wird mit so viel Wasser versetzt, daß sich das Natriumacetat gerade löst, wobei sich der Ester als dickes Öl unten abscheidet. Die beiden Schichten werden nun in einen Scheidetrichter gebracht und fünfmal mit je 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 20-proz. Natriumcarbonatlösung so oft gewaschen, bis das Waschwasser schwach alkalisch reagiert. Anschließend wäscht man mit 20-proz. Kochsalzlösung neutral und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Äthers wird an der Ölpumpe destilliert. Es geht ein zähes, hellgelbes Öl vom Sdp. $0,01$ $128 - 129^{\circ}$ über; Ausb. 112 g (77 % d.Th.). Ein Teil erstarrt zu farblosen Kristallen, die - in wenig Äther aufgeschlämmt - aus Essigester umkristallisiert werden; Schmp. $112 - 113^{\circ}$.

5,081 mg Substanz	10,340 mg CO_2	3,410 mg H_2O
5,212 mg "	10,660 mg CO_2	3,550 mg H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (336,4)	Ber. C 55,48	H 7,57	
	Gef. C 55,52	55,80	H 7,52 7,62

Butan-pentacarbonsäure-(1,2,2,3,4)-äthylester (V)

In einem 500 ccm-Dreihalskolben - versehen mit Anschützaufsatz, Thermometer, Blaugelrohr, Tropftrichter und Rührer - werden 0,48 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol gelöst. Nach dem Abkühlen läßt man 49,2 g Äthantricarbonsäure-(1,1,2)-äthylester in 160 ccm absol. Benzol zulaufen, wobei die Temperatur um einige Grad absinkt. Unter kräftigem Rühren wird nun bei Raumtemperatur eine Lösung von 34,6 g Maleinsäure-diäthylester in 150 ccm absol. Äthanol mäßig schnell zugetropft. Bei einem Temperaturanstieg um 6 - 8° tritt schwache Gelbfärbung auf. Nun wird noch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tag trennt man nach Zugabe von 500 ccm Wasser die Benzolschicht ab. Die wässrig-äthanolische Phase wird mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit je 100 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten gelb gefärbten benzolischen Auszüge werden nun nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Natriumcarbonatlösung und schließlich mit 20-proz. Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol abgezogen und das zurückbleibende Öl an der Hochvakuumpumpe destilliert. Das Destillat stellt eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 0,02 158° dar; Ausb. 63,5 g (76 % d.Th.)

5,147 mg Substanz

10,325 mg CO₂

3,310 mg H₂O

C₁₉H₃₀O₁₀ (418,4)

Ber. C 54,53

H 7,23

Gef. C 54,74

H 7,20

Butan-tetracarbonsäure-(1,2,3,4)-äthylester (Vb)

250 g V werden in einem 1 l-Kolben bei einer Ölbadtemperatur von 130 - 140° mit 500 ccm Salzsäure (1:1) so lange verseift, bis keine CO₂-Entwicklung mehr nachzuweisen ist, was etwa 30 Stdn. dauert. Anschließend wird die Salzsäure i. VaK. soweit abgesaugt, bis eine starke Kristallabscheidung von Butan-tetracarbonsäure-(1,2,3,4) einsetzt. Jetzt wird sofort mit Eis gekühlt, um die Kristallabscheidung möglichst quantitativ zu machen. Nun saugt man ab und wäscht den Kristallbrei mit wenig Eiswasser einigemal durch; dann wird er bei 100° getrocknet. Die Ausbeute an roher Tetrasäure beträgt 104 g (74 % d.Th.).

Die gesamte rohe Tetrasäure wird in einem 2 l-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter und Wasserabscheider versehen ist, mit 1 l Benzol überschichtet und nach Zugabe von 50 ccm Äthanol und 20 g konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Sofort beginnt sich Wasser im Wasserabscheider abzuscheiden. Im gleichen Maße mit der Wasserabscheidung läßt man nun langsam so lange Äthanol zutropfen, bis die Wasserabscheidung stark zurückgeht. Jetzt gibt man zur Vervollständigung der Reaktion noch etwa 100 ccm absol. Alkohol zu und läßt noch 2 Stdn. rückfließen. Nach Beendigung der Veresterung werden die Lösungsmittel abgezogen, das verbleibende Öl in 500 ccm Äther aufgenommen und nacheinander mit Natriumcarbonatlösung und 20-proz. Kochsalzlösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Pottasche wird der Äther abgezogen und im Hochvakuum destilliert. Der Ester stellt ein zähes, gelbes Öl vom Sdp. 0.01 145° dar; Ausb. 128 g (83 % d.Th.).

4,576 mg Substanz	9,240 mg CO ₂	3,020 mg H ₂ O
-------------------	--------------------------	---------------------------

C₁₆H₂₆O₈ (346,4)

Ber. C 55,48

H 7,57

Gef. C 55,10

H 7,39

1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan (VI)

In einem mit Blaugelrohr, Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer versehenen 2 l-Dreihalskolben werden 40 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Hierzu wird unter Rühren eine Lösung von 150 g Vb in 800 ccm absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Die Zutropfgeschwindigkeit soll so eingestellt werden, daß das Lösungsmittel durch die stark exotherme Reaktion gerade im Sieden gehalten wird. Nach Beendigung der Reaktion wird auf dem siedenden Wasserbad unter Rühren 3 Stdn. erhitzt. Danach wird das Wasserbad durch ein Eisbad ersetzt und nun werden nacheinander tropfenweise 40 ccm Wasser, 40 ccm 15-proz. Natronlauge und schließlich nochmals 120 ccm Wasser zugesetzt; anschließend rührt man noch 1 Stde. Jetzt wird abgenutscht und die Hydroxyde in einen Soxhletapparat übergeführt. Das Filtrat dient als Extraktionsflüssigkeit; man extrahiert mindestens 24 Stdn. und filtriert dann durch ein Faltenfilter. Das Filtrat wird zuerst bei Normaldruck und schließlich i. Vak. eingeengt, bis ein braun gefärbter, zäher, öliges Rückstand verbleibt, der nach einigen Stunden zu sternförmigen Kristallen erstarrt. Die Kristallisation kann durch Anreiben mit einigen Tropfen Äther beschleunigt werden. Man kristallisiert aus Essigester/Alkohol (1:1) um und zwar so, daß pro Gramm Rohprodukt 2 ccm des Gemisches verwendet werden. Es werden farblose Kristalle vom Schmp. 92° erhalten; Ausb. 58,5 g (76 % d.Th.).

4,754 mg Substanz

9,405 mg CO_2

4,350 mg H_2O

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$ (178,2)

Ber. C 53,91

H 10,18

Gef. C 53,96

H 10,24

1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetraacetat (VII)

In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen 250 ccm-Dreihalskolben werden unter Feuchtigkeitsausschluß 10 g VI und 10 g Natriumacetat mit 100 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und langsam im Ölbad unter Rühren auf 155° gebracht. Bei dieser Temperatur wird nun 48 Stdn. gehalten und nach dem Entfernen des Ölbad in die noch heiße Lösung so lange Wasser eingetropft, bis das Rückfließen aufhört. Die entstandene Essigsäure wird i.Vak.abgezogen, bis im Kolben ein trocken erscheinender Rückstand verbleibt, der mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und viermal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt wird. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden nacheinander mit Natriumcarbonat- und Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wird an der Ölpumpe destilliert; Sdp._{0.01} 159 - 160°, zähes, gelbes Öl; Ausb. 12 g (62 % d.Th.).

5,180 mg Substanz	10,540 mg CO ₂	3,410 mg H ₂ O
-------------------	---------------------------	---------------------------

C ₁₆ H ₂₆ O ₈ (346,4)	Ber. C 55,48	H 7,57
	Gef. C 55,52	H 7,37

3,3'-Bis-tetrahydrofuranyl (VIII)

15 g VI werden mit 15 g Kaliumhydrogensulfat innig vermischt und in einem 100 ccm Kolben im Ölbad auf 180 - 190° erhitzt, bis kein Wasser mehr überdestilliert. Der nunmehr dünnflüssige Rückstand wird vom Kaliumhydrogensulfat durch

dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm Äther abgetrennt und der Äther durch ein Faltenfilter filtriert. Nachdem der Äther über Natriumsulfat getrocknet worden ist, wird Natrium eingepreßt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Nun wird das Lösungsmittel abgezogen, der jetzt gelblich gefärbte Rückstand in einen Claisenkolben übergeführt und nochmals Natrium eingepreßt. Dann wird im Paraffinbad i.Vak. destilliert, wobei ein farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 92° übergeht; Ausb. 8,2 g (59,5 % d.Th.).

3,789 mg Substanz

9,386 mg CO₂

3,337 mg H₂O

C₈H₁₄O₂ (142,2)

Ber. C 67,57

H 9,93

Gef. C 67,60

H 10,08

1,6-Dihydroxy-3,4-dihydroxymethyl-hexan-tetratosylat (X)

In einem 1 l-Dreihalskolben werden 126 g p-Toluolsulfochlorid (0,66 Mol) in 195 ccm absol. Pyridin gelöst und mit Eis/Kochsalz gekühlt. Hierzu läßt man unter Turbinieren die Lösung von 26,4 g (0,15 Mol) VI tropfen. Man rührt weiter, bis das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hat und gießt anschließend unter kräftigem Rühren in 1 l 4n-Schwefelsäure von Raumtemperatur. Das sich zunächst ölig abscheidende Tetratosylat X kristallisiert nach kurzem Stehenlassen zu einer bröckeligen Masse. Diese wird abgenutscht und mit dem Spatel zerdrückt. Anschließend wäscht man mit verd. Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser mehrmals nach und kristallisiert nach dem Trocknen über P₂O₅ zweimal

aus Äthanol um. Farblose Kristalle vom Schmp. 112 - 113°;
Ausb. 92 g (78 % d.Th.).

4,970 mg Substanz	9,880 mg CO ₂	2,450 mg H ₂ O
9,303 mg "	10,870 mg BaSO ₄	

C ₃₆ H ₄₂ O ₁₂ S ₄ (795,0)	Ber. C 54,38	H 5,33	S 16,13
	Gef. C 54,25	H 5,52	S 16,04

1,6-Dijod-3,4-dijodmethyl-hexan (XI)

39,75 g (0,05 Mol) X werden in 300 ccm absol. Aceton gelöst und zu einer Lösung von 33 g Natriumjodid (0,22 Mol) in 200 ccm absol. Aceton in einem 1 l-Rundkolben gegossen. Nach wenigen Minuten beginnt sich die Lösung gelb zu färben, wobei sich gelbe, schuppenförmige Kristalle abscheiden. Nun setzt man einen Rückflußkühler mit Trockenrohr auf und erwärmt sofort auf dem siedenden Wasserbad. Der Kolbeninhalt, der zunächst heftig stößt, beginnt nach kurzer Zeit ruhig zu siedern, wobei der größte Teil der Kristalle wieder verschwindet. Man läßt 6 Stdn. rückfließen und zieht anschließend am absteigenden Kühler das Aceton bis zur Trockene ab. Den zurückbleibenden, dunkelgelb gefärbten Kristallbrei schüttelt man im gleichen Kolben zunächst mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung durch und nutscht ab. Den auf der Nutsche verbleibenden Rückstand wäscht man anschließend mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Äther und kristallisiert nach dem Trocknen an der Luft aus viel Essigester um. Farblose Kristalle vom Schmp. 137°; Ausb. 18 g (58 % d.Th.).

Ein weniger reines Produkt erhält man durch Umkristallisieren aus n-Butanol.

5,038 mg Substanz	2,920 mg CO ₂	1,000 mg H ₂ O
10,206 mg "	15,530 mg AgJ	

C ₈ H ₁₄ J ₄ (617,8)	Ber. C 15,55	H 2,28	J 82,18
	Gef. C 15,82	H 2,22	J 82,24

Tetrakis-trimethylammoniumsalz des 1,6-Dijod-3,4-dijodmethyl-hexans (XII)

123,6 g (0,2 Mol) XI werden in einem Autoklaven mit 350 ccm 45-proz. wässriger Trimethylaminlösung (ca. 2,5 Mol) 12 Stdn. bei 90° geschüttelt. Nach dem Erkalten hat sich eine klare Lösung gebildet. Man dampft i. Vak. ein, bis sich reichlich pulverige Kristalle ausgeschieden haben und kühlt anschließend 1 Stde. mit Eis. Nun saugt man ab und trocknet im Vakuumexsiccator über Blaugel. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (7:1) erhält man die Verbindung in glänzenden Blättchen vom Zersetzungsp. 286°; Aus. 38 g (22,2 % d. Th.).

0,143 g Substanz	13,3 ccm $\frac{n}{20}$ Ag NO ₃
------------------	--

C ₂₀ H ₅₀ J ₄ N ₄ (854,3)	Ber. J 59,42
	Gef. J 59,02

2,3-Divinyl-butadien-(1,3) (I)

60 g XII werden in 500 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit frisch gefälltem, alkalifrei gewaschenem Silberoxyd, das man aus den konzentrierten Lösungen von 135 g AgNO_3 und 32 g NaOH in destilliertem Wasser bereitet hat, 4 Stdn. auf der Maschine bei Raumtemperatur kräftig geschüttelt. Nun saugt man ab und schüttelt den Silberjodid/Silberoxyd-Niederschlag nochmals 1 Stde. mit 100 ccm destilliertem Wasser durch. Wiederum saugt man ab und konzentriert die vereinigten Filtrate bei 11 Torr unter Stickstoff im Wasserbad von 40° auf ein Volumen von 50 bis 60 ccm. Jetzt filtriert man die klare, stark alkalische Lösung und bringt sie zur Pyrolyse.

Die Pyrolyse-Apparatur besteht aus einem 250 ccm-Rundkolben mit aufgesetztem Tropftrichter, dessen Ansatzrohr bis in die Mitte des Kolbens ragt. Angeschlossen sind drei Kühlfallen, von denen die erste mit Eis/Kochsalz, die beiden letzten mit Aceton/Kohlensäure gekühlt werden. Nun evakuiert man an der Ölpumpe auf 0,2 Torr und heizt den Reaktionskolben in einem durchsichtigen Paraffinbad auf 90° . Die Pyrolyse wird in der Weise durchgeführt, daß man die wässrige Lösung der Base gerade so langsam zutropfen läßt, daß jeder Tropfen zerstäubt wird und somit in ganz feiner Verteilung auf die Kolbenwand auftrifft. Bevor ein weiterer Schub erfolgt, wartet man immer erst die völlige Zersetzung der Base ab. Auf diese Weise dauert die Pyrolyse 5 - 6 Stdn. Nach Beendigung der Reaktion läßt man den Inhalt der Kühlfallen auftauen und äthert die überstehende Kohlenwasserstoffschicht sofort mit je 50 ccm peroxydfreiem Äther ¹⁵⁾ dreimal aus. Diese und die nachfolgenden Operationen müssen in Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden, was

15) Gereinigt durch Chromatographie über aktiven Aluminiumoxyd, s. G.Hesse u. H.Schildknecht, Angew. Chem. 67, 737 (1955)

bedeutet, daß vor jedem Durchschütteln die Luft in dem Scheidetrichter durch Stickstoff verdrängt werden soll. Die Ätherschicht wird nun nacheinander mit einigen Kubikzentimetern 5-proz. Salzsäure, dann mit 5-proz. Natriumbicarbonatlösung und zuletzt mit 20-proz. Kochsalzlösung bis zur Neutralität gewaschen. Anschließend trocknet man über Natriumsulfat und destilliert dann den Äther bei Normaldruck unter Stickstoff ab. Der zurückbleibende Kohlenwasserstoff wird in eine Destillationsapparatur von 5 ccm Inhalt übergeführt und über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne bei 75 Torr destilliert. Sdp. $75^{\circ} 42^{\circ}$; Ausb. 1,5 g (20 % d.Th.).

5,600 mg Substanz

18,562 mg CO₂

4,747 mg H₂O

C₈H₁₀ (106,2)

Ber. C 90,50

H 9,50

Gef. C 90,46

H 9,48

3,4-Dimethyl-hexan. (Ia)

1,5 g I werden in 7 ccm absol. Methanol gelöst und in die Schüttelente einer Hydrierapparatur gebracht. Die Hydrierung erfolgt mit 10-proz. Palladiumkohle bei Raumtemperatur und Normaldruck. In 30 Min. werden 1290 ccm Wasserstoff (berechnete Menge: 1275 ccm) aufgenommen, wonach die Hydrierung völlig zum Stillstand kommt. Es haben sich zwei Schichten gebildet, die nach dem Abfiltrieren des Katalysators getrennt werden. Die obere Schicht, das 3,4-Dimethyl-hexan, welches noch Spuren von

Methanol gelöst enthält, wird anschließend zweimal über Natrium destilliert. Sdp. 760° 116° ; Ausb. 0,9 g (55 % d.Th.).

2,482 mg Substanz 7,680 mg CO_2 3,430 mg H_2O

C_8H_{18} (114,2)	Ber. C 84,12	H 15,88
	Gef. C 84,46	H 15,47

3,3'-Bis-thiophanyl (XIV)

a) Aus XI und Natriumsulfid:

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 250 ccm-Dreihalskolben werden 12,2 g (0,02 Mol) XI in 70 ccm Alkohol suspendiert und unter Rühren auf 85° erhitzt. Hierzu wird die gesättigte wässrige Lösung von 25 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (ca. 0,1 Mol) mässig rasch zulaufen gelassen. Anschließend wird 6 Stdn. bei 85° unter Rühren gehalten. Nach dem Abkühlen scheidet sich XIV in langen, verfilzten Nadeln ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet werden. Dann wird in einer kleinen Sublimationsbirne bei 0,01 Torr und $120 - 130^{\circ}$ Ölbadtemperatur sublimiert. Die farblosen Kristalle lassen sich aus Methanol umkristallisieren; Schmp. $91 - 92^{\circ}$; Ausb. 2,4 g (73 % d. Th.).

5,118 mg Substanz	10,345 mg CO_2	3,620 mg H_2O
10,261 mg "	27,290 mg BaSO_4	

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$ (174,3)	Ber. C 55,13	H 8,09	S 36,80
	Gef. C 55,17	H 7,92	S 36,52

b) Aus X und Natriumsulfid:

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 250 ccm-Dreihalskolben werden 15,9 g (0,02 Mol) X in 70 ccm Äthanol unter Rühren zum Sieden erhitzt. Hierzu wird die gesättigte wässrige Lösung von 25 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (ca. 0,1 Mol) langsam zutropfen gelassen. Nun rührt man 6 Stdn. bei 100° , zieht anschließend das Lösungsmittel i. Vak. bis auf etwa 20 ccm ab und gießt in 500 ccm Eiswasser wobei XIV als flockiger Niederschlag ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und nimmt in Äther auf. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die Ätherlösung i. Vak. abgezogen und der verbleibende, kristalline Rückstand bei 0,01 Torr und $120 - 130^\circ$ Ölbadtemperatur sublimiert. Ausb. 1,8 g (51 % d.Th.); Schmp. $91-92^\circ$.

4,916 mg Substanz	9,985 mg CO_2	3,550 mg H_2O
8,441 mg "	22,500 mg BaSO_4	

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$ (174,3)	Ber. C 55,13	H 8,09	S 36,80
	Gef. C 55,43	H 8,08	S 36,59

3,3'-Bis-thiophanyl-disulfon (XV)

500 mg XIV werden in 10 ccm Eisessig unter leichtem Erwärmen gelöst. Hierzu fügt man tropfenweise 5 ccm 33-proz. Wasserstoffsuperoxyd, wobei unter spontaner Erwärmung heftige Reaktion eintritt. Anschließend setzt man einen Rückflußkühler auf und kocht 2 Stdn. bei einer Ölbadtemperatur von 110° . Aus der Lösung, die bis dahin klar und farblos geblieben ist, scheidet sich beim Abkühlen XV in farblosen,

glänzenden Blättchen ab. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig liegt der Schmp. bei 296° . Ausb. 670 mg (98 % d.Th.).

4,772 mg Substanz	7,105 mg CO_2	2,480 mg H_2O
9,837 mg "	19,440 mg BaSO_4	

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ (238,3)	Ber. C 40,32	H 5,89	S 26,91
	Gef. C 40,65	H 5,82	S 27,13

3,3'-Bis-selena-cyclopentyl (XVI)

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr befinden sich 12,5 g Natriumselenid ¹⁷⁾, die man kurz zuvor im gleichen Kolben bereitet hat. Man spült den Kolben mit Stickstoff durch und fügt 12,3 g (0,02 Mol) XI hinzu. Jetzt läßt man nach dem Aufsetzen eines Tropftrichters unter kräftigem Rühren langsam 100 ccm absol. Äthanol zulaufen, ersetzt den Tropftrichter durch einen Rückflußkühler, spült nochmals mit Stickstoff durch und verschließt die Apparatur unter Aufsetzen eines mit Stickstoff gefüllten Ballons. Anschließend bringt man ein Paraffinbad unter den Kolben und rückflußt bei einer Badtemperatur von 90° 6 Stdn; hierbei färbt sich die Lösung violettrot. Zum Schluß läßt man in die noch warme Lösung 50 ccm Wasser langsam eintropfen, wobei eine braune, ziemlich voluminöse Masse ausfällt. Man saugt ab und wäscht mit Äther nach. Nach dem Trocknen an der Luft überführt man in eine

17) Dargestellt nach G.Brauer, Handb. d. präp. anorg. Chemie S. 223 (1954); Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

Sublimationsbirne und sublimiert bei 0,01 Torr und 140° Ölbadtemperatur. Die schwach gelb gefärbten Kristalle lassen sich aus Methanol unkristallisieren; Schmp. 105 - 106°. Ausb. 1,2 g (45 % d.Th.).

5,020 mg Substanz	6,645 mg CO ₂	2,400 mg H ₂ O
3,316 mg "	3,118 mg SeO ₃	
3,126 mg "	2,957 mg SeO ₃	

C ₈ H ₁₄ Se ₂ (268,1)	Ber. C 35,82	H 5,23	Se 58,95
	Gef. C 36,13	H 5,35	Se 58,48
			Se 58,83

Die Se-Bestimmung wurde im Mikroanalytischen Laboratorium Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach, nach einem neuen Verfahren ausgeführt:

Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom zu SeO₂ und Bestimmung der Gewichtszunahme von erhitztem Silber, auf dem sich Silberselenit Ag₂SeO₃ bildet.

3,3'-Bis-tellura-cyclopentyl (XVII)

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr befinden sich 17,5 g Natriumtellurid ¹⁸⁾, die man im gleichen Kolben frisch bereitet hat. Man spült den Kolben mit Stickstoff durch und fügt 12,3 g (0,02 Mol) hinzu. Jetzt läßt man nach Aufsetzen eines Tropftrichters unter kräftigem Rühren langsam 100 ccm absol. Äthanol zulaufen, ersetzt den Tropftrichter durch einen Rückflußkühl spült nochmals mit Stickstoff durch und verschließt die Apparatur unter Aufsetzen eines mit Stickstoff gefüllten

18) Dargestellt nach G. Brauer, Handb. d. präp. anorg. Chemie, S. 340 (1954); Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

Ballons. Anschließend bringt man unter den Kolben ein Paraffinbad und rückfließt bei einer Badtemperatur von 100° 6 Stdn. Nachdem die durch Tellurausscheidung schwarz gefärbte Lösung erkaltet ist, läßt man unter Rühren 100 ccm Wasser langsam zutropfen und saugt den schwarzen Niederschlag auf der Nutsche scharf ab. Er wird in einem Soxhletapparat 4 Stdn. mit 200 ccm Äthanol extrahiert. Nach Beendigung der Extraktion engt man i.Vak. auf 50 ccm ein und kühlt mit Eis/Kochsalz. Dabei fällt XVII in feinen, gelben Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 0,01 Torr und 160° Ölbadtemperatur sublimiert werden. Nach dem Umkristallisieren aus n-Butanol liegt der Schmp. bei 145°. Ausb. 4,5 g (62 % d.Th.).

4,917 mg Substanz	4,775 mg CO ₂	1,650 mg H ₂ O
-------------------	--------------------------	---------------------------

C ₈ H ₁₄ Te ₂ (365,4)	Ber. C 26,29	H 3,87
	Gef. C 26,50	H 3,76

3,3'-Bis - [N,N'-di-phenyl] -pyrrolidyl (XVIII)

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr werden 1,2 g (0,02 Mol) XI in 31 g (0,33 Mol) frisch destilliertem Anilin und 25 ccm absöl. Äthanol suspendiert. Nun wird im Ölbad bei 85° 6 Stdn. kräftig gerührt, wobei XI nach und nach in Lösung geht und einer voluminösen, weißen Kristallmasse Platz macht. Jetzt kühlt man ab, saugt den gebildeten Kristallbrei scharf ab, wäscht mit Wasser, Äthanol und Äther nach und trocknet an der Luft. Dann wird zweimal aus Pyridin/Äthanol (1:1) umkristallisiert; farblose, verfilzte Nadeln vom

Schmp. 201°. Ausb. 4 g (69 % d.Th.).

4,742 mg Substanz	14,275 mg CO ₂	3,470 mg H ₂ O
2,987 mg "	0,259 ccm N ₂ (25°, 726 mm)	

C ₂₀ H ₂₄ N ₂ (292,4)	Ber. C 82,15	H 8,27	N 9,58
	Gef. C 82,15	H 8,19	N 9,49

3,3'-Bis-[N,N'-di-p-tolyl]-pyrrolidyl (XIX)

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 6,17 g (0,01 Mol) XI in 50 ccm Äthanol suspendiert. Dazu werden 16 g (0,15 Mol) p-Toluidin gegeben, worauf 6 Stdn. bei 85° gerührt wird. Nach dem Erkalten saugt man die gebildeten Kristalle ab und wäscht mehrmals mit Wasser, dann mit Äthanol und zum Schluß mit Äther nach. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin/Äthanol (2:1) erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 202°; Ausb. 2,7 g (85 % d. Th.).

5,628 mg Substanz	17,040 mg CO ₂	4,435 mg H ₂ O
3,680 mg "	0,294 ccm N ₂ (22°, 721 mm)	

C ₂₂ H ₂₈ N ₂ (320,5)	Ber. C 82,45	H 8,81	N 8,74
	Gef. C 82,63	H 8,81	N 8,77

3,3'-Bis-[N,N'-di-m-tolyl]-pyrrolidyl (XX)

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 3,07 g (0,005 Mol) XI in 25 ccm Äthanol suspendiert. Dazu werden 8 g frisch destilliertes m-Toluidin gegeben, worauf bei 85° gerührt wird. Nach etwa 20 Min. ist XI vollkommen verschwunden und es verbleibt eine gelb gefärbte Lösung, aus der bei weiterem Rühren nach etwa 10 Min. XX plötzlich in farblosen, verfilzten Nadeln auszukristallisieren beginnt. Man rührt noch 1/2 Stde., saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser und anschließend mit Methanol nach. Nach dem Trocknen wird aus n-Butanol umkristallisiert; Schmp. 173°. Ausb. 1,4 g (87 % d.Th.).

4,824 mg Substanz	14,560 mg CO ₂	3,810 mg H ₂ O
3,153 mg "	0,245 ccm N ₂	(28°, 729 mm)

C ₂₂ H ₂₈ N ₂ (320,5)	Ber. C 82,45	H 8,81	N 8,74
	Gef. C 82,38	H 8,84	N 8,46

3,3'-Bis-[N,N'-di-benzyl]-pyrrolidyl (XXI)

21,4 g Benzylamin (0,2 Mol) werden mit 6,17 g (0,01 Mol) XI in 50 ccm Äthanol 6 Stdn. bei 90° in Stickstoffatmosphäre gerührt. Man destilliert das überschüssige Benzylamin i.Vak. ab und kühlt das zurückbleibende Öl in Eis/Kochsalzmischung, wobei es zum größten Teil erstarrt. Dann saugt man die gebildeten Kristalle ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach

und kristallisiert aus wenig Äthanol um. Ausb. 0,8 g
(25 % d.Th.). Farblose Schuppen vom Schmp. 95°.

4,937 mg Substanz	14,870 mg CO ₂	3,870 mg H ₂ O
3,220 mg "	0,257 ccm N ₂ (27°, 724 mm)	

C ₂₂ H ₂₈ N ₂ (320,5)	Ber. C 82,45	H 8,81	N 8,74
	Gef. C 82,29	H 8,77	N 8,65

3,3'-Bis-cyclopentyl-tetracarbonsäure-(1,1,1',1')-äthylester
(Rohprodukt) (XXIIa)

2 g Natrium werden unter 70 ccm absol. Xylol granuliert. Dazu gibt man auf einmal 30 g frisch destillierten Malonsäurediäthylester und wartet, bis die Hauptreaktion vorüber ist. Nun rückfluß man 1 Stde., um die letzten Reste des Natriums zur Umsetzung zu bringen. Zu dem ausgefallenen Natrium-malonsäurediäthylester gibt man 12,3 g XI, setzt ein Steigrohr auf und erhitzt 50 Stdn. unter Rückfluß bei einer Ölbadtemperatur von 160°. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsprodukt in 300 ccm Wasser, trennt die Xylolschicht ab und schüttelt die wässrige Phase zweimal mit je 100 ccm Äther aus. Man vereinigt die organischen Phasen, trocknet über Natriumsulfat und zieht anschließend i.Vak. die Lösungsmittel ab. Der Ester XXIIa bleibt als dickfl., bewegliches, braunes Öl zurück, das weder zur Kristallisation zu bringen, noch zu destillieren ist. Ausb. 5,2 g (80,5 % d.Th.).

3,3'-Bis-cyclopentyl-tetracarbonsäure-(1,1',1') (XXIIb)

5,2 g rohes XXIIa werden mit einer Lösung von 20 g Ätznatron in 100 ccm Methanol nach und nach übergossen, wobei eine heftige Reaktion eintritt, die rasch wieder abklingt. Nachdem die gesamte Menge der methanolischen Lauge zugegeben ist, erhitzt man 4 Stdn. unter Rückfluß und zieht anschließend das Methanol i. Vak. ab. Das zurückbleibende Natriumsalz der Säure XXIIb wird in Wasser aufgenommen. Nach dem Ausäthern der unverseiften Anteile läßt man die Salzlösung in einen Überschuß an konz. Salzsäure unter Eis/Kochsalzkühlung eintropfen, wobei XXIIb in flockiger Form ausfällt. Man läßt einige Stunden in der Kälte stehen, saugt ab, wäscht mit eiskaltem Wasser mehrmals nach und kristallisiert aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um. Schmp. 203° (Zers.).

4,867 mg Substanz

9,535 mg CO₂

2,570 mg H₂O

C₁₄H₁₈O₈ (314,3)

Ber. C 53,50

H 5,77

Gef. C 53,46

H 5,91

3,3'-Bis-cyclopentyl-dicarbonsäure-(1,1') (XXIII)

3 g XXIIb werden in einem kleinen Rundkolben im Ölbad solange auf 220° erhitzt, bis die anfangs kräftige CO₂-Entwicklung nachgelassen hat, was etwa 5 Min. dauert. Es verbleibt ein dunkel gefärbtes Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus 30-proz.

Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Nadelchen vom Schmp. 180° ; Ausb. 1,1 g (49 % d.Th.).

4,840 mg Substanz . . . 11,330 mg CO_2 . . . 3,610 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226,3)	Ber. C 63,70	H 8,02
	Gef. C 63,92	H 8,35

Lebenslauf

Am 26. März 1931 wurde ich als Sohn des Bezirksschulrates Otto Greiner und dessen Ehefrau Melita Greiner, geb. Bachhuber zu Weiden (Opf.) geboren. Zwei Jahre später verstarb meine Mutter und ich wurde bis zur Wiederverheiratung meines Vaters im Jahre 1938 von meinen Großeltern erzogen. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich in die Oberrealschule Erlangen ein und absolvierte dort zunächst sechs Klassen. Danach begann ich bei dem derzeitigen 1. Konzertmeister der Münchner Staatsoper, Herrn Otto Büchner, Musik zu studieren, mußte aber dieses Studium nach einem Jahr wegen einer chronisch werdenden Nervenentzündung der linken Hand aufgeben. Darauf besuchte ich wieder die Oberrealschule und legte im Juli 1951 die Reifeprüfung ab. Anschließend begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen, wo ich im Jahre 1955 das Vordiplom und im Jahre 1957 das Diplom-Hauptexamen ablegte.

